

CBPF-MO-003/87

O MODELO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO X_α

por

S.K. Lie*, C.A. Taft e J.R. Leite**

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/CNPq
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150
22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

*Instituto de Física - Universidade Federal Fluminense
24210 - Niteroi, RJ --Brasil

**Instituto de Física - Universidade de São Paulo
20516 - São Paulo, SP - Brasil

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1-3
2	MÉTODOS AUTOCONSISTENTES.....	4
2.1	<u>Método de Hartree</u>	5-7
2.2	<u>Método de Hartree-Fock</u>	8-9
3	EQUAÇÕES DE HARTREE-FOCK PARA ÁTOMOS DE CAMADAS FECHADAS..	10-9
3.1	<u>Energia de Ionização e o Teorema de Koopman</u>	20-1
4	RESTRIÇÕES ASSOCIADAS AO MÉTODO CONVENCIONAL DE HARTREE-FOCK...	22-5
5	APROXIMAÇÃO DE CAMPO CENTRAL NO MÉTODO HARTREE-FOCK PARA CAMADAS FECHADAS.....	26-36
6	MÉTODO HIPER-HARTREE-FOCK PARA SISTEMAS DE CAMADAS ABERTAS..	37-40
7	O MÉTODO X_{α}	41-4
7.1	<u>Interpretação do Termo de Troca</u>	45-6
7.2	<u>O Método X_{α} e a Estatística de Fermi</u>	47-9
7.3	<u>Autovalores - Estado de Transição</u>	50-5
7.4	<u>Comparação do Método X_{α} e o Método Hiper-Hartree-Fock</u>	56-8
8	MÉTODO DE CÁLCULO.....	59-84
9	ANÁLISE DO MÉTODO DE CÁLCULO DO PONTO DE VISTA DO MODELO DE ESPALHAMENTO.....	85-9
9.1	<u>O Modelo de Espalhamento Múltiplo X_{α} e o Modelo Pseudo- potencial</u>	90-4
10	SIMETRIA E O MODELO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO X_{α}	95-9
11	TEOREMA HELLMAN-FEYNMAN E TEOREMA VIRIAL DO MÉTODO X_{α}	100
11.1	<u>Introdução</u>	100
11.2	<u>Teorema de Hellman-Feynman</u>	101-4
11.3	<u>Teorema virial</u>	104-7
12	TEORIA RELATIVÍSTICA DA ONDA ESPALHADA.....	108
12.1	<u>Introdução</u>	108
12.2	<u>Formalismo da Onda Espalhada Relativística</u>	108-14

13 MÉTODO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO X_α COM SOBREPOSIÇÃO DE ESFERAS ATÔMICAS.....	115
13.1 <u>Introdução</u>	115
13.2 <u>Formalismo do Modelo com Sobreposição de Esferas</u>	115-20
14 CARGAS ATÔMICAS NO MÉTODO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO X_α	121
14.1. <u>Introdução</u>	121
14.2 <u>Teoria do Modelo de Cargas Atômicas</u>	121-4
15 VERSÃO NÃO "MUFFIN-TIN" DO MODELO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO X_α	125
15.1 <u>Introdução</u>	125
15.2 <u>Derivação do Método</u>	125-31
16 TERMOS NÃO ESFÉRICOS NO MODELO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO X_α	132-6
17 O MODELO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO X_α COM DIVISÃO GENERALIZADA.....	137-44
18 A EXTENSÃO DO MODELO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO X_α PARA CRISTAIS.....	145
18.1 <u>Introdução</u>	145
18.2 <u>Descrição do Modelo</u>	145-54
19 A EXTENSÃO DO MÉTODO X_α PARA IMPUREZAS EM CRISTAIS.....	155
19.1 <u>Introdução</u>	155
19.2 <u>Descrição do Modelo</u>	156-62
20 INTENSIDADES DE ABSORÇÃO ÓTICA E O MÉTODO DA ONDA ESPALHADA X_α	163
20.1 <u>Introdução</u>	163
20.2 <u>Descrição do Modelo</u>	163-8
APÊNDICES	
A: ENERGIA MÉDIA DE UMA CONFIGURAÇÃO DE CAMADAS ABERTAS.....	169-77
B: FUNÇÃO DE GREEN EM TRÊS DIMENSÕES.....	178-84
C: APROXIMAÇÃO DO ELÉTRON LIVRE NO MÉTODO HARTREE-FOCK.....	185-90
D: DERIVAÇÃO DE TEREOMAS DE EXPANSÃO DE ONDA ESPALHADA.....	191-4
E: INTEGRAIS DE GAUNT E A HERMITICIDADE DA MATRIZ G	195-8
FIGURAS.....	199-202
REFERÊNCIAS.....	203-14

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente, existe grande interesse em descrever quantitativamente ligações químicas em moléculas e sólidos complexos. O estudo do mecanismo responsável por estas ligações químicas é de importância fundamental em certos problemas de química, física de estado sólido, biologia e outras áreas interdisciplinares. Assim, a interpretação de dados experimentais, tais como, transições óticas, energias de ionização, interações hiperfinas, podem ser feitas usando o modelo de espalhamento múltiplo na aproximação $X\alpha$.

Harris⁽¹⁾ publicou em 1972 um excelente sumário sobre o uso da técnica teórica tradicional na aproximação da combinação linear de orbitais-atômicos do método auto-consistente Hartree-Fock (método SCF - LCAO - MO), que demonstrou bons resultados na descrição qualitativa ou semiquantitativa da estrutura eletrônica de complexos. Entretanto, além de complicado, ele é custoso em termos computacionais quando aplicado a sistemas poliatômicos com muitos elétrons, devido à necessidade de se adotar um grande conjunto de funções de base e de ter que calcular integrais multicentros ou elementos de matriz Hartree-Fock equivalentes.

K.H. Johnson, J.C. Salter e F.C. Smith, desenvolveram através de diversos trabalhos⁽²⁻⁹⁾ o Método Auto-Consistente da Onda Espalhada $X\alpha$ (Método SCF- $X\alpha$ -SW), uma teoria relativamente nova e promissora da química quântica que tem sido aplicada com sucesso nas moléculas poliatômicas e sólidos complexos.

O Método do Espalhamento Múltiplo na aproximação $X\alpha$ (Método EM- $X\alpha$), teve seu início com os trabalhos de Slater⁽³⁾ e Johnson⁽⁴⁾ em 1965 e 1966, respectivamente. A teoria e o procedimento computacional foram aperfeiçoados através de novos trabalhos de Slater e Johnson⁽⁵⁾ e Johnson e Smith⁽⁶⁾, em 1972.

Foram feitas numerosas aproximações para simplificar e solucionar problemas de muitos corpos (estrutura eletrônica de átomos) de forma a torná-los tratáveis. Na primeira aproximação feita (teoria de Hartree) a função de onda representativa do sistema multieletrônico é dada pelo produto de funções de onda monoeletrônicas. Neste modelo, cada elétron se move em um potencial médio gerado pelo núcleo e pelas cargas dos elétrons restantes. Obviamente, o potencial de Hartree negligencia o princípio de exclusão de Pauli. A inclusão da antissimetrização na função de onda leva às equações de Hartree-Fock (H.F.) que contém um termo adicional à energia total, ou seja, a energia de "troca" entre os elétrons. Usando a função de onda determinantal introduzida por Slater e a partir do princípio variacional, obtém-se o melhor conjunto de funções monoeletrônicas.

O potencial de troca na equação Hartree-Fock é uma expressão matemática que é difícil para manusear. Slater substitui o potencial de troca não local por um potencial local médio, gerando o chamado método Hartree-Fock-Slater (método HFS). Adotando-se a opção de usar um parâmetro ajustável α no potencial de troca de Slater, tal que o parâmetro α pode ser determinado de modo que a energia total seja o mais próximo possível da energia obtida com o método Hartree-Fock no caso de átomos livres, gera-se o método conhecido como método $X\alpha$.

A solução do problema de muitos centros consiste em fazer um conjunto de aproximações que constitui o modelo denominado Método do Espalhamento Múltiplo na aproximação $X\alpha$ (EM- $X\alpha$) que será exposto a seguir com maiores detalhes. O Método EM- $X\alpha$ tem duas características principais:

- 1 - A aproximação $X\alpha$ consiste em usar a correção de correlação de troca estatístico $X\alpha'$, aliada a uma aproximação "muffin-tin" para o potencial molecular. Na aproximação muffin-tin nas regiões atômica e extramolecular o potencial é considerado esfericamente simétrico. Na região interatômica ele é considerado constante e igual à média volumétrica dos potenciais gerados nesta região.
- 2 - Esta aproximação combinada ao formalismo da onda espalhada de Korringa⁽¹⁰⁾, Kohn e Rostoker⁽¹¹⁾ (método KKR), permite resolver autoconsistentemente a equação de Schrödinger.

2 - MÉTODOS AUTO-CONSISTENTES

A determinação teórica da densidade eletrônica no núcleo de um átomo é um caso especial do problema mais genérico da obtenção de densidades eletrônicas em mecânica quântica para sistemas de matéria condensada. Muitos dos métodos desenvolvidos para descrever átomos livres, tanto por razões práticas quanto históricas, foram mais tarde estendidos (com as devidas modificações) para problemas que tratam de sistemas contendo muitos corpos como moléculas e sólidos. Uma aproximação bastante útil no tratamento destes sistemas é a do método do campo autoconsistente⁽¹³⁻¹⁵⁾ na aproximação monoelétrica.

Hartree⁽¹²⁾ em 1928, foi quem primeiro fez uso do método, usando um argumento intuitivo: supôs que em um átomo, cada elétron move-se em um campo central produzido pelo núcleo e por um campo também central obtido tomando-se a média esférica da interação eletrostática com os demais elétrons. Sua idéia básica consiste em descrever a função de onda total Φ do sistema em termos de funções de onda monoelétrônicas ψ_i . Este conjunto de auto-funções ψ_i , chamadas spin-orbitais, cuja descrição depende somente das coordenadas espaciais e de spin de um elétron, tem por autovalores correspondentes as energias monoelétrônicas. Estes spin-orbitais podem ser obtidos através do método auto-consistente Hartree-Fock⁽¹⁴⁻¹⁵⁾ que será descrito a seguir na sua forma original e numa de suas aproximações que é o método Hartree-Fock-Slater.

2.1 Método de Hartree

Usando o argumento de Hartree, a equação de Schrödinger monoelétrica para um elétron como função de onda spin-orbital ψ_i , em unidades atômicas, é

$$[-\nabla_1^2 + V_c(1)] \psi_i(1) = \epsilon_i \psi_i(1) \quad (2.1.1)$$

onde:

$-\nabla_1^2$ = operador que representa a energia cinética do elétron.

$V_c(1)$ = energia potencial de interação Coulombiana entre um elétron localizado na posição (1) com o núcleo e com a densidade de carga total de todos os outros elétrons do sistema.

O spin orbital ψ_i é dado por:

$$\psi_i = \theta_i(r, \theta, \phi) \xi_i(\sigma)$$

onde $\theta_i(r, \theta, \phi)$ é a parte dependente das coordenadas espaciais e $\xi_i(\sigma)$ é uma função de spin com um número quântico de spin m_s igual a $\pm 1/2$. Pelo princípio de Pauli, a cada spin-orbital está associado somente um elétron.

Para o problema de um átomo ou íon com N elétrons e carga nuclear Z, a energia potencial coulombiana é:

$$V_c(1) = -\frac{2Z}{r_1} + \left[\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int \psi_j^*(2) \psi_j(2) g_{12} d\tau_2 \right] \text{m\acute{e}dia esf\acute{e}rica} \quad (2.1.2)$$

onde a integração é feita no espaço de configurações e no espa-

ção dos spins; $\psi_j^*(2) \psi_j(2)$ é a densidade de carga na posição (2) de um elétron no j-ésimo spin-orbital e $g_{12} = 2/r_{12}$, onde r_{12} é a distância entre as posições (1) e (2) de tal maneira que g_{12} representa a repulsão Coulombiana entre um elétron na posição (1) e um elétron na posição (2). O termo $-2Z/r_1$ é a energia potencial atrativa entre o núcleo e um elétron na posição (1) distante r_1 do núcleo.

Com a consideração feita por Hartree de supor V_c como um potencial esfericamente simétrico, e substituindo a expressão $V_c(1)$ para o caso atômico em (1), temos

$$\left[-\nabla_1^2 - \frac{2Z}{r_1} + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \int \psi_j^*(2) \psi_j(2) g_{12} d\tau_2 \right] \psi_i(1) = \epsilon_i \psi_i(1) \quad (2.1.3)$$

que consiste num sistema de N equações íntegro-diferenciais acopladas.

Para um átomo qualquer, na aproximação de campo central, toma-se uma média de distribuição de carga dos elétrons de tal forma que um dado elétron interage com um campo central médio proveniente do núcleo e da distribuição de carga esférica dos outros elétrons do átomo. A idéia física desta aproximação é que cada elétron se move independentemente dos outros num potencial esfericamente simétrico correspondendo ao potencial do núcleo parcialmente blindado pelos outros elétrons. Desde que cada elétron é suposto mover-se independentemente um do outro, a função de onda total do sistema será da forma:

$$\Phi = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{x}) \quad (2.1.4)$$

Apesar de ser conhecido o fato que as energias ϵ_i e

as funções de onda monoelétrônicas determinadas por este método nos permitem obter um grande número de informações, de considerável precisão, acerca de diferentes tipos de sistemas atômicos, existem dois aspectos que necessitam ser salientados. Em primeiro lugar, dentro do formalismo de Hartree, o potencial esférico não é o mesmo para os diferentes spin-orbitais do átomo. Devido a isto, a demonstração simples de que auto-funções de uma mesma Hamiltoniana associadas a diferentes autovalores são ortogonais, não se aplica e a existência de integrais não nulas do tipo $\int \psi_i^* \psi_j d\tau$ entre diferentes spin-orbitais provoca inconveniências para a realização de cálculos com estes spin-orbitais. O outro aspecto, o mais importante destes, reside no fato que, neste método, não existe nenhum tipo de correlação no movimento dos elétrons. Estas falhas foram corrigidas nos outros métodos de campo autoconsistente como veremos a seguir.

2.2 O método de Hartree-Fock

A base do formalismo de Hartree-Fock consiste em aproximar a função de onda total do sistema por um produto antissimetrizado de funções monoelétrônicas (chamado determinante de Slater). Esta função satisfaz o princípio de Pauli e é antissimetrizada em relação à troca de coordenadas espaciais e de spin de dois elétrons⁽¹⁵⁾.

Um determinante de Slater para um sistema de N elétrons tem a seguinte forma:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \dots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \dots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.2.1)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^P P_p \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2) \dots \psi_N(\vec{x}_N)$$

A determinante acima se aplica a sistemas de camadas fechadas; nos casos de átomos com camadas parcialmente cheias, a função de onda total é geralmente descrita como uma combinação linear de funções determinantis. $1/\sqrt{N!}$ é a constante de normalização, obtida supondo os spins-orbitais ψ_i ortonormais; P_p é um operador que permuta dois elétrons.

$$[\psi]' = [\psi][U] \quad , \quad [U][U]^+ = [I] \quad , \quad (2.2.2)$$

Uma vez que a interação magnética spin-órbita é desprezível em relação à interação Coulombiana, é possível escrever o spin-orbital ψ_i da seguinte forma:

$$\psi_i(\vec{x}) = \theta_i(\vec{r}) \xi_i(\sigma) \quad (2.2.3)$$

onde $\theta_i(\vec{r})$ só depende das coordenadas espaciais e $\xi_i(\sigma)$ é função do spin.

O método de Hartree-Fock consiste essencialmente em variar os spin-orbitais ψ_i de modo a minimizar a energia total, com a restrição de ortonormalidade dos spin-orbitais, ou seja:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \iiint \psi_i^*(\vec{x}_i) \psi_j(\vec{x}_j) d\vec{x}_i d\vec{x}_j = \delta_{ij} \quad . \quad (2.2.4)$$

3 - EQUAÇÕES DE HARTREE-FOCK PARA ÁTOMOS DE CAMADAS FECHADAS

Uma estrutura de camada fechada é aquela que se refere a uma função ϕ que é construída de camadas eletrônicas totalmente ocupadas. Num átomo em que todas as camadas são fechadas a distribuição de carga é esférica.

A Hamiltoniana para um átomo com N elétrons e carga nuclear Z pode ser escrita:

$$H = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{\substack{\text{pares} \\ i,j \\ i \neq j}} L_{ij} \quad (3.1)$$

onde $H_i = f_i = -\nabla_i^2 - \frac{2Z}{r_i}$ é um operador monoelétrônico relacionado com a energia cinética do elétron i e o potencial entre o núcleo de carga Z e um elétron distante r_i do núcleo.

$L_{ij} = g_{ij} = \frac{2}{r_{ij}}$ é um operador bieletônico relacionados com a energia de repulsão coulombiana entre os elétrons i e j , separados por uma distância r_{ij} .

Foram feitas as seguintes aproximações na Hamiltoniana:

- (1) - Somente as interações eletrostáticas foram consideradas ; acoplamento spin-órbita, spin nuclear-spin eletrônico , etc., foram supostos mais fracos, podendo ser tratados posteriormente como perturbações.
- (2) - As partículas envolvidas foram consideradas como não relativísticas.

O valor médio da Hamiltoniana calculada com a função ϕ é dado por:

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle =$$

$$= \sum_p (-1)^p \langle \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2) \dots \psi_N(\vec{x}_N) | \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{\substack{\text{pares} \\ i,j \\ i \neq j}} L_{nj} | P_p \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2) \dots \psi_N(\vec{x}_N) \rangle \quad (3.2)$$

Segue-se que:

$$E = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{x}_1) H_1 \psi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \iint |\psi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\psi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}' \iint \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_i(\vec{x}_2) \psi_j(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (3.3)$$

O primeiro termo representa a energia média do elétron de coordenadas \vec{x}_1 no spin-orbital ψ_i movendo-se no campo dos núcleos. O segundo termo é chamado integral Coulombiana, por analogia com a eletrostática clássica, pois pode ser interpretada como a energia potencial da interação entre as distribuições de carga $|\psi_i(\vec{x}_1)|^2$ e $|\psi_j(\vec{x}_2)|^2$. O último termo é chamado integral de troca, e não tem análogo clássico; seu aparecimento é proveniente da natureza antissimétrica da função da onda de vários elétrons, relacionada com o princípio de exclusão de Pauli. Devido à ortogonalidade das funções de spin, este termo é diferente de zero somente quando (ψ_i, ψ_j) forem auto-funções correspondentes ao mesmo auto-valor do operador de spin S_z . Introduzindo a δ de Kroneker e assumido que as função espaciais e de spin podem ser separadas, eq. (2.2.3), obtemos então a seguinte expressão para

o termo de troca.

$$\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ i=1}} \delta m_s(i) m_s(j) \iiint \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j^*(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} \psi_j(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (3.4)$$

Usando a seguinte notação:

$$\begin{aligned} H_i &= \int \psi_i^*(\vec{x}_1) H_1 \psi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 = \langle \psi_i(\vec{x}_1) | H_1 | \psi_i(\vec{x}_1) \rangle \\ J_{ij} &= J_{ji} = \iiint \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \\ &= \langle \psi_i(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_2) \rangle \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} K_{ij} &= K_{ji} = \iiint \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \\ &= \langle \psi_i(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_2) \rangle \end{aligned}$$

Podemos escrever a energia total:

$$E = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{\substack{i \neq j \\ i=1}}^N J_{ij} - \sum_{\substack{i \neq j \\ i=1}}^N K_{ij} \delta m_s(i), m_s(j) \quad (3.6)$$

É conveniente definir o operador Coulombiano:

$$\begin{aligned} J_i(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_1) &= \int \frac{\psi_i^*(\vec{x}_2) \psi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2}{r_{12}} \psi_j(\vec{x}_1) \\ &= \langle \psi_i(\vec{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(\vec{x}_2) \rangle \psi_j(\vec{x}_1) \end{aligned} \quad (3.7)$$

e de troca

$$\begin{aligned} K_i(\vec{x}_1)\psi_j(\vec{x}_1) &= \int \frac{\psi_i^*(\vec{x}_2)\psi_j(\vec{x}_2)d\vec{x}_2}{r_{12}} \psi_j(\vec{x}_1) \\ &= \langle \psi_i(\vec{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(\vec{x}_2) \rangle \psi_j(\vec{x}_1) \end{aligned}$$

onde os operadores J_i , K_i e H_i são lineares e hermitianos. Usando as definições acima, as integrais Coulombiana e de troca têm agora a seguinte forma:

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int \psi_i^*(\vec{x}_1)J_j(\vec{x}_1)\psi_i(\vec{x}_1)d\vec{x}_1 = \int \psi_j^*(\vec{x}_2)J_i(\vec{x}_2)\psi_j(\vec{x}_2)d\vec{x}_2 \\ &= \langle \psi_i(\vec{x}_1) | J_j(\vec{x}_1) | \psi_i(\vec{x}_1) \rangle = \langle \psi_j(\vec{x}_2) | J_i(\vec{x}_2) | \psi_j(\vec{x}_2) \rangle \\ K_{ij} &= \int \psi_i^*(\vec{x}_1)K_j(\vec{x}_1)\psi_j(\vec{x}_1)d\vec{x}_1 = \int \psi_j^*(\vec{x}_2)K_i(\vec{x}_2)\psi_j(\vec{x}_2)d\vec{x}_2 \\ &= \langle \psi_i(\vec{x}_1) | K_j(\vec{x}_1) | \psi_i(\vec{x}_1) \rangle = \langle \psi_j(\vec{x}_2) | K_i(\vec{x}_2) | \psi_j(\vec{x}_2) \rangle \end{aligned} \quad (3.8)$$

Notamos que: $J_{ij} = J_{ji}$, $K_{ij} = K_{ji}$ e $J_{ii} = K_{ii}$ por definição.

Vejamos agora o caso particular de um átomo de camadas fechadas. Lembrando que nos átomos de camadas fechadas cada spin-orbital ocorrerá duas vezes, uma com $m_s = +1/2$ e outra com $m_s = -1/2$, a expressão da energia total de um sistema para $2N$ elétrons é:

$$E = 2 \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i,j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.9)$$

sendo N agora o número de funções espaciais ϕ_i , e cada orbital ϕ_i é duplamente ocupado. Os elementos de matriz H_i , J_{ij} e K_{ij} são agora calculados com estas funções espaciais,

Devemos agora minimizar a energia total, e através da aplicação do princípio variacional encontrar o melhor conjunto de orbitais, digamos $\{\phi_c\}$ para formar uma função Φ para um átomo de camadas fechadas, sujeita à condição de ortonormalidade dos orbitais.

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1)\alpha & \phi_1(\vec{x}_1)\beta & \dots & \phi_N(\vec{x}_1)\alpha & \phi_N(\vec{x}_1)\beta \\ \phi_1(\vec{x}_2)\alpha & \phi_1(\vec{x}_2)\beta & \dots & \phi_N(\vec{x}_2)\alpha & \phi_N(\vec{x}_2)\beta \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{x}_{2N-1})\alpha & \phi_1(\vec{x}_{2N-1})\beta & \dots & \phi_N(\vec{x}_{2N-1})\alpha & \phi_N(\vec{x}_{2N-1})\beta \\ \phi_1(\vec{x}_{2N})\alpha & \phi_1(\vec{x}_{2N})\beta & \dots & \phi_N(\vec{x}_{2N})\alpha & \phi_N(\vec{x}_{2N})\beta \end{vmatrix} \quad (3.10)$$

onde α é a função de spin $\xi(\sigma)$ correspondendo a $m_s = +1/2$ e β correspondendo a $m_s = -1/2$.

Consideramos agora o funcional

$$J = 2 \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i,j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) - \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (3.11)$$

onde introduzimos os multiplicadores de Lagrange λ_{ij} , para garantir a condição de ortonormalidade dos orbitais. Vamos impor que $\delta J = 0$ para pequenas variações $\delta \phi_i$ destes orbitais. A variação de primeira ordem de J será:

$$\delta J = 2 \sum_i (\langle \delta \phi_i | H_1 | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | H_1 | \delta \phi_i \rangle) +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i,j} (\langle \delta\phi_i | 2J_j - K_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | 2J_j - K_j | \delta\phi_i \rangle) \\
& + \sum_{i,j} (\langle \delta\phi_j | 2J_i - K_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_j | 2J_i - K_i | \delta\phi_j \rangle) \\
& - \sum_{i,j} (\lambda_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle + \lambda_{ij} \langle \phi_i | \delta\phi_j \rangle) = 0
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Como a primeira e a segunda somatórias duplas da eq. (3.12) são simétricas nos seus índices, isto nos permite escrever a equação (3.12) da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\delta J &= 2 \sum_i [\langle \delta\phi_i | H_1 + \sum_j (2J_j - K_j) | \phi_i \rangle] \\
&+ 2 \sum_i [\langle \phi_i | H_1 + \sum_j (2J_j - K_j) | \delta\phi_i \rangle] \\
&- \sum_{i,j} (\lambda_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle + \lambda_{ij} \langle \phi_i | \delta\phi_j \rangle)
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Desde que H_i , J_j e K_j são hermitianos vemos que a primeira e a segunda somatórias são exatamente transpostos conjugados um do outro. Ainda mais, podemos trocar os índices da somatória no último termo da somatória dupla. Portanto, podemos concluir que:

$$\sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \phi_i | \delta\phi_j \rangle = \sum_{i,j} \lambda_{ji} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle^* \tag{3.14}$$

Assim, temos:

$$\begin{aligned}
\delta J &= 2 \sum_{i=1}^N [\langle \delta\phi_i | H_1 + \sum_j (2J_j - K_j) | \phi_i \rangle - \sum_j \lambda_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle] \\
&+ 2 \sum_{i=1}^N [\langle \delta\phi_i | H_1 + \sum_j (2J_j - K_j) | \phi_i \rangle^* +
\end{aligned}$$

$$- \sum_j \lambda_{ji} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle^*] = 0 \quad (3.15)$$

Com a utilização dos multiplicadores de Lagrange λ_{ij} e λ_{ji} os conjuntos de variações $\{\langle \delta\phi_k | \}$ e $\{ | \delta\phi_k \rangle \}$ podem ser considerados formalmente como elementos linearmente independentes. Nestas condições, para satisfazer a anulação de δJ (eq. (3.13)) para uma variação arbitrária $\delta\{\phi_k\}$ deve-se obter a anulação simultânea dos dois termos do segundo membro de (3.15) o que impõe a realização simultânea das condições:

$$[H_1 + \sum_{j=1}^N [2J_j - K_j]] \phi_i = \sum_{j=1}^N \phi_j \lambda_{ij} \quad (3.16)$$

$$[H_1 + \sum_{j=1}^N (2J_j - K_j)] \phi_i^* = \sum_{j=1}^N \phi_j^* \lambda_{ji} \quad (3.17)$$

Tomando o complexo conjugado da eq. (3.17) e subtraindo da equação (3.16), obtemos

$$\sum_{j=1}^N \phi_j (\lambda_{ij} - \lambda_{ji}^*) = 0 \quad (3.18)$$

como os orbitais $\{\phi_j\}$ são linearmente independentes, segue-se que:

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^* \quad (3.19)$$

ou seja, os multiplicadores de Lagrange são os elementos de uma matriz hermitiana, portanto o conjunto de eqs. (3.16) e (3.17) são equivalentes.

Estas equações são conhecidas como as equações de Hartree-Fock e foram propostas simultaneamente por Fock⁽¹⁵⁾ e por

Slater⁽¹⁴⁾ e mais tarde por Roothaan⁽¹⁶⁾ que as generalizou para o caso de moléculas.

As equações de Hartree-Fock (Eq. (3.16)) podem ser escritas na forma matricial, tomando a seguinte forma:

$$F[\phi] = [\phi][\lambda] \quad (3.20)$$

onde

$$F = H_1 + \sum_{j=1}^N (2J_j - K_j) \quad (3.21)$$

é um operador monoelétrônico, chamado operador de Hartree-Fock e $[\phi]$ e $[\lambda]$ são definidos por: $\phi = [\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N]$ e

$$\lambda = \begin{vmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \dots & \lambda_{1N} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \dots & \lambda_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \lambda_{N1} & \lambda_{N2} & \dots & \lambda_{NN} \end{vmatrix} \quad (3.22)$$

Para um sistema de camadas fechadas é possível eliminar os multiplicadores de Lagrange não diagonais sem mudar a forma da equação (3.20) fazendo apenas uma transformação unitária:

$$[U]^+ [\lambda] [U] = [\epsilon] \quad (3.23)$$

onde $[\epsilon]$ é uma matriz diagonal.

Multiplicando os dois termos à direita da eq. (3.23) por $[U]$ e usando a eq. (3.23), obtemos:

$$F[\phi]' = [\phi]'[\epsilon] \quad (3.24)$$

onde $[\phi]' = [\phi][U]$.

Entretanto, o operador F é definido em termos dos or-

bitais originais $\{\phi_i\}$ e não em termos dos orbitais transformados $\{\phi'_i\}$. No entanto, é possível provar que o operador F é invariante sob a transformação unitária considerada. Como H_1 não depende dos $\{\phi_i\}$, precisamos apenas considerar os operadores de J_j e K_j . Considerando primeiramente o operador Coulombiano:

$$\begin{aligned}
 \sum_{j=1}^N J'_j(\vec{x}_1) \phi_i(\vec{x}_1) &= \sum_{j=1}^N \left(\int \sum_k \phi'_k(\vec{x}_2) U_{kj}^* \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \sum_{\ell=1}^N \phi_\ell(\vec{x}_1) U_{\ell j} d\vec{x}_1 \right. \\
 &\quad \left. \phi_i(\vec{x}_1) \right) \\
 &= \sum_{k,\ell=1}^N \left(\int \phi_k^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\ell(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right) \\
 &\quad \times \sum_{j=1}^N U_{kj}^* U_{\ell j} \phi_i(\vec{x}_1) \\
 &= \sum_{k,\ell=1}^N \left(\int \phi_k^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\ell(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right) \delta_{k\ell} \phi_i(\vec{x}_1) \\
 &= \sum_{k=1}^N J_k \phi_i(\vec{x}_1) \tag{3.25}
 \end{aligned}$$

Uma operação semelhante pode ser feita para operadores de troca para obter um resultado equivalente, que nos permite escrever a seguinte equação:

$$\sum_j (2J'_j - K'_j) = \sum_j (2J_j - K_j) \tag{3.26}$$

A vantagem de transformação unitária, é que tendo-se a matriz diagonal $[\epsilon]$, as equações de Hartree-Fock tomam agora a forma de equações de auto-valores, isto é:

$$F' \phi'_i = \epsilon'_i \phi'_i \tag{3.27}$$

ou simplesmente:

$$F\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (\text{Equações de Hartree-Fock}) \quad (3.28)$$

As eqs.(3.28) são válidas para o caso de camadas fechadas, onde os $\{\epsilon_i\}$ são formalmente auto-valores do operador Hartree-Fock associados aos orbitais $\{\phi_i\}$. As eqs.(3.28) são resolvidas por um processo iterativo, sendo que cada uma delas é uma equação íntegro-diferencial não linear que pode ser resolvida de várias maneiras. Em cada etapa j um conjunto $\{\phi_i\}^j$ é usado para calcular F que vai gerar um novo conjunto $\{\phi_i\}^{j+1}$, até que, dentro da aproximação desejada, as funções obtidas gerem o próprio potencial que as produziu, ou seja, o potencial e as funções sejam auto-consistentes.

Assim obtida F , pode-se definir o problema de auto-valores:

$$F\phi = \epsilon\phi \quad (3.29)$$

do operador hermitiano F calculado utilizando as ϕ_i ocupados de mais baixa energia (estado fundamental) e obter orbitais excitados, chamados habitualmente de virtuais.

3.1 Energia de ionização e o teorema de Koopman

Com o uso da eq.(3.33), podemos obter o auto-valor de Hartree-Fock ϵ_i , igual a

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | F | \phi_i \rangle = H_i + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.1.1)$$

Somando H_i a ambos os membros da equação (3.1.3) e somando sobre todos os orbitais espaciais, temos:

$$\sum_{i=1}^N (\epsilon_i + H_i) = 2 \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i,j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) = E \quad (3.1.2)$$

onde N é o número de funções espaciais ϕ_i , e cada orbital ϕ_i é duplamente ocupado. A eq. (3.1.2) mostra que a energia total Hartree-Fock é a soma dos auto-valores de Hartree-Fock e das energias de interação dos elétrons com o núcleo.

A função da onda eletrônica Hartree-Fock de um sistema de camadas fechadas de $2N$ elétrons, como foi visto, é dada por:

$$\Phi(2N) = \frac{1}{\sqrt{2N!}} \sum_p (-1)^p P_p | \phi_1(\vec{x}_1) \bar{\phi}_1(\vec{x}_2) \dots \phi_N(\vec{x}_{2N-1}) \bar{\phi}_N(\vec{x}_{2N}) | \quad (3.1.3)$$

onde as funções ϕ_i e $\bar{\phi}_i$ estão associadas às funções de spin α e β respectivamente. Se retirarmos um elétron de um orbital ϕ_k ou $\bar{\phi}_k$ e se desprezamos a relaxação sofrida pelos spin-orbitais ao ocorrer a ionização, a função de onda do sistema de $(2N-1)$ elétrons é construída a partir dos orbitais do sistema de $(2N)$:

$$\phi^k(2N-1) = \frac{1}{\sqrt{2N-1!}} \sum_p (-1)^p p_p | \phi_1(\vec{x}_1) \bar{\phi}_1(\vec{x}_2) \dots \{ \phi_k(\vec{x}_k) \dots \bar{\phi}_k(\vec{x}_k) \dots \phi_N(\vec{x}_{2N-2}) \bar{\phi}_N(\vec{x}_{2N-1}) | \quad (3.1.4)$$

Utilizando as eqs.(3.1.3) e (3.1.2), observamos que a função da equação (3.1.4) tem uma energia total eletrônica E igual a:

$$E = \langle \phi^k(2N-1) | H | \phi^k(2N-1) \rangle$$

$$= 2 \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i,j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) - H_k - \sum_{i=1}^N (2J_{ik} - K_{ik}) \quad (3.1.5)$$

e

$$E[\phi^k(2N-1)] - E[\phi^k(2N)] = -\epsilon_k \quad (3.1.6)$$

Koopmans⁽¹⁷⁾ demonstrou um teorema que diz: Se $\phi^k(2N)$ é estacionária e ϕ_k^k é auto-função do operador de Hartree-Fock, então $\phi^k(2N-1)$ é também estacionária com relação a variações no orbital ϕ_k . Como consequência do teorema de Koopmans, $-\epsilon_k$ pode ser interpretado fisicamente como a energia de ionização de um elétron orbital ϕ_k .

4 - RESTRIÇÕES ASSOCIADAS AO MÉTODO CONVENCIONAL HARTREE-FOCK

Existem restrições que afetam a forma da função de onda, o que, em alguns casos, simplifica o trabalho de cálculo para resolver as equações de Hartree-Fock. Discutiremos as restrições para o caso de sistemas atômicos. A importância das restrições para sistemas moleculares e cristalinos serão então aparentes. Quatro restrições são normalmente incorporadas nos cálculos convencionais ou Hartree-Fock restritos (RHF):

- (1) - O orbital spin-orbital é assumido ser produto de funções espacial e de spin, isto é:

$$\psi_i(r, \theta, \phi, \sigma) = \phi_i(r, \theta, \phi) \xi_i(\sigma) \quad (4.1)$$

onde ϕ_i é a parte dependente das coordenadas espaciais e $\xi_i(\sigma)$ é uma função de spin com um número quântico de spin m_s igual a $\pm 1/2$. A forma geral de um orbital de spin é:

$$\psi_i(r, \theta, \phi, \sigma) = \phi_{i,+1/2}(r, \theta, \phi) \xi_{+1/2}(\sigma)$$

ou

$$\phi_{i,-1/2}(r, \theta, \phi) \xi_{-1/2}(\sigma)$$

onde as funções ϕ_{i,m_s} não precisam ser idênticas.

- (2) - O orbital espacial ϕ_i é considerado como produto das funções radial e angular, isto é:

$$\phi_i(r, \theta, \phi) = R_i(r) S_i(\theta, \phi) \quad (4.2)$$

para um sistema atômico, as funções $S_i(\theta, \phi)$ são escolhi-

das serem harmônicos esféricos $Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$; em outras palavras, ϕ_i é suposta ser auto-função de um potencial esférico.

Os termos de interação Coulombiana e de troca são exatamente esféricos somente para íons no estado S. Para outros íons que não estejam no estado S, o potencial total é aproximadamente esférico, e a necessidade do uso do produto de harmônicos esféricos representa uma restrição real do formalismo. Apesar disso, esta restrição é frequentemente usada para casos onde o potencial não é esférico. A restrição leva à utilização dos números quânticos para um elétron n , ℓ e m_{ℓ} , para outros átomos que não sejam exatamente esféricos.

- (3) - Assumindo-se (4.2), levamos $R_i(r)$ a ser independente do valor de m_{ℓ} associado a ϕ_i , isto é, $R(r)$ depende somente dos números quânticos n e ℓ . Isso não é uma restrição para o caso de um átomo esférico.
- (4) - Do mesmo modo, $R_i(r)$ é forçado ser independente de m_s . Isso não é uma restrição para íons em que o número total do spin do íon seja um bom número quântico e igual a zero (camadas fechadas).

Essas duas últimas restrições implicam em uma função única radial $R_i(r)$ para uma camada (isto é, mesmos valores de n e ℓ) e portanto uma única equação radial Hartree-Fock por camada, e não por elétron. A redução no número de equações simplifica sua solução. Na prática, a equação radial de Hartree-Fock restrita para uma camada é a média das equações radiais Hartree-Fock derivadas das funções radiais individuais $R_i(r)$, para os

íons das camadas que não estejam no estado $1S$. Para outros íons diferentes de $1S$, isso conduz a um conjunto de funções ψ_i que não sejam exatamente auto-funções da equação Hartree-Fock, e dessa forma elas não são sempre ortogonais. A condição de ortogonalidade requer a introdução de restrições adicionais, que podem ter a forma de multiplicadores de Lagrange não diagonais.

Os efeitos associados com o relaxamento de restrições do método Hartree-Fock convencional nem sempre são pequenos; eles afetam tais observações como a interação hiperfina, de modo forte. O relaxamento da quarta restrição é necessário para o entendimento dos campos hiperfinos magnéticos; o relaxamento da segunda e da terceira levam, por exemplo, respectivamente aos fatores antiblindagem Steinheimer angular e radial, importante para o entendimento da interação quadrupolar elétrica.

O relaxamento da restrição número 4 resulta em uma polarização de troca. Nos casos em que as configurações envolvem um número ímpar de elétrons, Slater propôs deixar de lado a restrição de que as funções radiais devem ser independentes de m_s . A proposta de Slater surgiu ao considerar o fato de que em um sistema de spins não equilibrados ($\langle S_z \rangle_{\text{médio}} \neq 0$) os elétrons com um spin serão afetados por um potencial de troca diferente daquele de elétrons de spin oposto, pois a interação de troca acontece somente entre elétrons de spin paralelos. Isto sugere que os elétrons com spins diferentes deveriam pertencer a orbitais espaciais diferentes devido à polarização de troca. Esta variante é comumente conhecida como o método spin-polarizado de Hartree-Fock.

A aplicação do método Hartree-Fock spin-polarizado é importante no estudo de interações hiperfinas magnéticas⁽¹¹⁾.

Cálculos Hartree-Fock spin polarizados têm sido aplicados para grande número de átomos e de íons. A polarização das camadas fechadas internas tem consequências importantes para uma grande variedade de experiências desde espalhamento magnético de neutrons até deslocamento knight e tempo de relaxação spin-rede em metais. No caso de átomos ou íons de metais de transição, por exemplo, os elétrons desemparelhados induzem uma polarização nas camadas s internas através da interação de troca, o que resulta num campo hiperfino de contato H_c ,

$$H_c = \frac{8\pi}{3} g \mu_0 S \sum_{ns} [|\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2] \quad , \quad (4.3)$$

onde $|\psi_{ns}(0)|$ é a amplitude da função atômica da camada ns no núcleo. S é o spin total de íon em questão, g é chamado fator g do spin eletrônico e μ_0 é o magneton de Bohr.

5 - APROXIMAÇÃO DE CAMPO CENTRAL NO MÉTODO HARTREE-FOCK PARA CAMADAS FECHADAS

Nesta seção será visto o desenvolvimento do método Hartree-Fock dentro da aproximação de campo central. Como foi visto na Seção 4, esta aproximação simplifica o cálculo; como ela é derivada do caso do átomo de hidrogênio, para a qual ela é exatamente válida, será dado a seguir um resumo deste caso⁽¹⁰⁾.

A Hamiltoniana do átomo de hidrogênio, ou de um elétron no campo de um núcleo de carga Z , é dada por:

$$H = - \frac{\nabla^2}{r} - \frac{Z}{r} \quad (5.1)$$

É conveniente expressar o operador H em coordenadas esféricas, resultando:

$$H = - \frac{1}{2r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} [\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}] + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{Z}{r} \quad (5.2)$$

O operador do momentum angular \vec{l}^2 em coordenadas esféricas e unidades atômicas é:

$$\vec{l}^2 = - \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \quad (5.3)$$

A aplicação de (5.3) em (5.2), resulta em:

$$H = - \frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) - \vec{l}^2 \right] - \frac{Z}{r} \quad (5.4)$$

Pode-se comprovar que $[H, l_z] = 0$ e $[H, \vec{l}^2] = 0$, implicando em que H , \vec{l}^2 e l_z devem ter as mesmas auto-funções. Seja ψ au

to-função de \hat{L}^2 e L_z . Podemos então separar a parte espacial do spin-orbital ψ no produto de uma parte radial $R_{n\ell}(r) = P_{n\ell}(r)/r$ de números quânticos n e ℓ , e uma parte angular que pode ser representada pelo harmônico esférico $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$, auto-função de \hat{L}^2 e L_z , ou seja:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (5.5)$$

Temos:

$$\hat{L}^2 \psi = R_{n\ell}(r) \hat{L}^2 Y_{\ell m} = \ell(\ell+1) \psi \quad (5.6)$$

Em consequência das propriedades de ortonormalidade dos harmônicos esféricos, a equação de Schrödinger $H\psi = E\psi$ se reduz a:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR}{dr} \right] + \left[2 \left\{ E + \frac{Z}{r} \right\} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R_{n\ell}(r) = 0. \quad (5.7)$$

Como $P_{n\ell}(r) = rR_{n\ell}(r)$, a eq. (5.7) torna-se:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \left[2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] \right\} P_{n\ell}(r) = 0 \quad (5.8)$$

Para um átomo qualquer, na aproximação de campo central, toma-se uma média da distribuição de carga dos elétrons de tal forma que um dado elétron interage com um campo central médio proveniente do núcleo e da distribuição de carga esférica dos outros elétrons do átomo. A idéia física desta aproximação é que cada elétron se move independentemente dos outros num potencial esfericamente simétrico correspondendo ao potencial do núcleo parcialmente blindado pelos outros elétrons. Apesar da

forma dos orbitais (5.5) ser válida somente para átomos de um elétron, na aproximação de campo central ela pode ser estendida para sistemas de átomos de muitos elétrons, podendo ser usada no método de Hartree-Fock.

Vamos exemplificar com o caso de camadas fechadas e vamos explicar a forma de calcular os elementos de matriz utilizando as funções determinantis. Partimos da expressão da energia total para um sistema de camadas fechadas, que pela eq. (3.14) é dada por:

$$E = 2 \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i,j=1}^N (2 J_{ij} - K_{ij}) ,$$

onde N é o número de orbitais ocupados.

O cálculo da integral monoelétrica $\langle \psi_i | H_i | \psi_i \rangle$, é chamado $I_{(n\ell)}$ por só depender dos números quânticos n e ℓ do elétron e não dos m_ℓ e m_s , se reduz a:

$$\begin{aligned} I_{(n\ell)} &= \int \phi_{n_i \ell_i m_{\ell_i}}^*(r_1, \theta_1, \phi_1) \left[-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1} \right] \phi_{n_i \ell_i m_{\ell_i}}(r_1, \theta_1, \phi_1) dr_1 \\ &= -\frac{1}{2} \int_0^\infty P_{n_i \ell_i}(r_1) \left[\frac{d^2}{dr_1^2} + \frac{2Z}{r_1} - \frac{\ell_i(\ell_i+1)}{r_1^2} \right] P_{n_i \ell_i}(r_1) dr_1 \end{aligned} \quad (5.9)$$

pois:

$$\int Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) Y_{\ell' m'}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

Se $q_{(n\ell)}$ é o número de spin-orbitais ocupados de uma camada $(n\ell)$:

$$2 \sum_{i=1}^N H_i = \sum_{n\ell} q_{(n\ell)} I_{(n\ell)} \quad (5.10)$$

Procedendo com as integrais bi-eletrônicas:

$$J_{ij} = \iiint \phi_{n_i \ell_i m \ell_i}^*(r_1 \theta_1 \phi_1) \phi_{n_j \ell_j m \ell_j}^*(r_2 \theta_2 \phi_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{n_i \ell_i m \ell_i}(r_1 \theta_1 \phi_1) \phi_{n_j \ell_j m \ell_j}(r_2 \theta_2 \phi_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (5.11)$$

e

$$K_{ij} = \iiint \phi_{n_i \ell_i m \ell_i}^*(r_1 \theta_1 \phi_1) \phi_{n_j \ell_j m \ell_j}^*(r_2 \theta_2 \phi_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{n_i \ell_j m \ell_j}(r_1 \theta_1 \phi_1) \phi_{n_i \ell_i m \ell_j}(r_2 \theta_2 \phi_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (5.12)$$

Usando a expansão de $1/r_{12}$ em harmônicos esféricos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{12}} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} p_k(\cos \theta_{12}) \\ &= 4\pi \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \frac{1}{2k+1} \sum_{m=-k}^k Y_k^{m*}(\theta_1, \phi_1) Y_k^m(\theta_2, \phi_2) \end{aligned} \quad (5.13)$$

onde θ_{12} é o ângulo entre as direções $(\theta_1 \phi_1)$ e $(\theta_2 \phi_2)$ e $r_{<}(r_{>})$ representa o menor (maior) entre r_1 e r_2 .

Calculando a integral coulombiana e a integral de troca em termos das funções $R_{n\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$:

$$J_{ij} = \int_{\theta_1=0}^{\pi} \int_{\theta_2=0}^{\pi} \int_{\phi_1=0}^{2\pi} \int_{\phi_2=0}^{2\pi} \int_{r_1=0}^{\infty} \int_{r_2=0}^{\infty} Y_{\ell_i}^{m_i*}(\theta_1 \phi_1) Y_{\ell_j}^{m_j*}(\theta_2 \phi_2) \frac{1}{r_{12}} Y_{\ell_i}^{m_i}(\theta_1 \phi_1) Y_{\ell_j}^{m_j}(\theta_2 \phi_2)$$

$$P_{n_i \ell_i}^2(r_1) P_{n_j \ell_j}^2(r_2) dr_1 dr_2 \sin \theta_1 d\theta_1 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 \quad (5.14)$$

e

$$K_{ij} = \int_{\theta_1=0}^{\pi} \int_{\theta_2=0}^{\pi} \int_{\phi_1=0}^{2\pi} \int_{\phi_2=0}^{2\pi} \int_{r_1=0}^{\infty} \int_{r_2=0}^{\infty} Y_{\ell_i}^{m_i*}(\theta_1 \phi_1) Y_{\ell_j}^{m_j*}(\theta_2 \phi_2) \\ \frac{1}{r_{12}} Y_{\ell_i}^{m_i}(\theta_2 \phi_2) Y_{\ell_j}^{m_j}(\theta_1 \phi_1)$$

$$P_{n_i \ell_i}(r_1) P_{n_j \ell_j}(r_2) P_{n_i \ell_i}(r_2) P_{n_j \ell_j}(r_1) dr_1 dr_2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 \quad (5.15)$$

Definindo:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n_i \ell_i}^2(r_1) P_{n_j \ell_j}^2(r_2) dr_1 dr_2 = F_k(n_i \ell_i, n_j \ell_j) \quad (5.16)$$

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n_i \ell_i}(r_1) P_{n_j \ell_j}(r_2) P_{n_i \ell_i}(r_2) P_{n_j \ell_j}(r_1) dr_1 dr_2 = \\ = G_k(n_i \ell_i, n_j \ell_j) \quad (5.17)$$

Temos então:

$$J_{ij} = \sum_k \left(\frac{4\pi}{(2k+1)} \right) F_k(n_i \ell_i, n_j \ell_j) \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{\ell_i}^{m_i*}(\theta_1 \phi_1) Y_{\ell_i}^{m_i}(\theta_1 \phi_1) \\ Y_{\ell_i}^{m_i*}(\theta_1 \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{\ell_j}^{m_j*}(\theta_2 \phi_2) \\ Y_{\ell_j}^{m_j}(\theta_2 \phi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 \quad (5.18)$$

Embora a somatória em k seja de infinitos termos, ela é truncada devido às condições para que as integrais nos harmô-

nicos esféricos não se anulem. Estas condições são vistas mais facilmente através dos coeficientes $3j$, já que por definição:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell_i}^{m_i*}(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell_i}^{m_i}(\theta_1, \phi_1) Y_k^m(\theta_1, \phi_1) \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi_1$$

$$= (-1)^{m_i+m} \left[\frac{(2\ell_i+1)(2\ell_i+1)(2k+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{bmatrix} \ell_i & \ell_i & k \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \ell_i & \ell_i & k \\ -m_i & m_i & -m \end{bmatrix} \quad (5.19)$$

Para que o último coeficiente $3j$ não seja nulo, é preciso que:

$$a) \quad -m_i + m_i = m \rightarrow m = 0$$

$$b) \quad 0 \leq k \leq 2\ell_i$$

para que $\begin{bmatrix} \ell_i & \ell_i & k \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ não se anule, é preciso que: $2\ell_i+k \rightarrow$ par; logo, k deve ser par.

De forma análoga, temos:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_j^{m_j*}(\theta_2, \phi_2) Y_{\ell_j}^{m_j}(\theta_2, \phi_2) Y_k^m(\theta_2, \phi_2) \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2 =$$

$$= (-1)^{m_j} \left[\frac{(2\ell_j+1)^2(2k+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{bmatrix} \ell_j & \ell_j & k \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \ell_i & \ell_j & k \\ -m_j & m_j & m \end{bmatrix} \quad (5.20)$$

com as condições para não anular:

$$a) \quad -m_j + m_j = -m \rightarrow m = 0$$

$$b) \quad 0 \leq k \leq 2\ell_j$$

$$c) \quad 2\ell_i+k \rightarrow \text{par; logo, } k \text{ deve ser par.}$$

A integral J_{ij} terá então a forma:

$$\begin{aligned}
 J_{ij} &= \sum_k F_k (n_i \ell_i, n_j \ell_j) C_k(\ell_i m_i; \ell_i m_i) C_k(\ell_j m_j; \ell_j m_j) \\
 &= \sum_k F_k (n_i \ell_i, n_j \ell_j) C_k(\ell_i m_i; \ell_j m_j)
 \end{aligned} \quad (5.21)$$

com:

$$C_k(\ell_i m_i; \ell_i m_i) = \sqrt{\frac{4}{2k+1}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell_i}^{m_i*}(\theta_1 \phi_2) Y_{\ell_i}^{m_i}(\theta_1 \phi_1) Y_k(\theta_1 \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \quad (5.22)$$

Analogamente, para a integral de troca:

$$\begin{aligned}
 K_{ij} &= \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty Y_{\ell_i}^{m_i*}(\theta_1 \phi_1) Y_{\ell_j}^{m_j*}(\theta_2 \phi_2) \frac{1}{r_{12}} \\
 &\quad Y_{\ell_i}^{m_i}(\theta_2 \phi_2) Y_{\ell_j}^{m_j}(\theta_1 \phi_1) P_{n_i \ell_i}(r_1) P_{n_j \ell_j}(r_2) \\
 &\quad P_{n_i \ell_i}(r_2) P_{n_j \ell_j}(r_1) dr_1 dr_2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2
 \end{aligned}$$

Denominando:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_{<}^k}{r_{>^{k+1}}} P_{n_i \ell_i}^*(r_1) P_{n_j \ell_j}^*(r_2) P_{n_i \ell_i}(r_2) P_{n_j \ell_j}(r_1) dr_1 dr_2 = G_k(n_i \ell_i, n_j \ell_j)$$

$$e \quad (5.23)$$

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_{<}^k}{r_{>^{k+1}}} P_{n_i \ell_i}^2(r_1) P_{n_j \ell_j}^2(r_2) dr_1 dr_2 = F_k(n_i \ell_i, n_j \ell_j)$$

onde r_2 denota o menor entre r_1 e r_2 , as funções da onda radiais sendo ortogonalizadas para diferentes valores de n :

$$\int_0^\infty P_{n_i \ell_i}^*(r_1) P_{n_j \ell_j}(r_1) dr_1 = S_{n_i n_j}.$$

A ortogonalidade em ℓ é assegurada pelos harmônicos esféricos.

$$\begin{aligned} K_{ij} = & \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right) G_k(n_i \ell_i, n_j \ell_j) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell_i}^{m_i*}(\theta_1 \phi_1) Y_{\ell_j}^{m_j}(\theta_1 \phi_1) \\ & Y_k^{(m_j - m_i)*}(\theta_1 \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell_j}^{m_j*}(\theta_2 \phi_2) Y_{\ell_i}^{m_i}(\theta_2 \phi_2) \\ & Y_k^{(m_i - m_j)*}(\theta_2 \phi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 \end{aligned} \quad (5.24)$$

Expressando as integrais nos ângulos em termos dos coeficientes $3j$, temos:

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell_i}^{m_i*}(\theta_1 \phi_1) Y_{\ell_j}^{m_j}(\theta_1 \phi_2) Y_k^{m*}(\theta_1 \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \\ & = (-1)^{m_i + m} \left[\frac{(2\ell_i + 1)(2\ell_j + 1)(2k + 1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{bmatrix} \ell_i & \ell_j & k \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \ell_i & \ell_j & k \\ -m_i & m_j & -m \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5.25)$$

Tendo como condições:

- a) $m = m_j - m_i$
- b) $k \leq \ell_i + \ell_j$
- c) $\ell_i + \ell_j + k$ par, logo, k tem a mesma paridade que $\ell_i + \ell_j$.

Temos então, para a integral de troca:

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \sum_k G_k(n_i \ell_i, n_j \ell_j) b_k(m_i \ell_i; m_j \ell_j) \\ &= \sum_k G_k(n_i \ell_i, n_j \ell_j) [C_k(m_i \ell_i; m_j \ell_j)]^2 \end{aligned} \quad (5.26)$$

onde

$$C_k(m_i \ell_i; m_j \ell_j) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell_i}^{m_i*}(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell_j}^{m_j}(\theta_1, \phi_1) Y_k^{(m_j - m_i)*}(\theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1$$

e

$$C_k(m_j \ell_j; m_i \ell_i) = (-1)^{m_j - m_i} C_k(m_i \ell_i; m_j \ell_j) \quad (5.27)$$

a_k e b_k nas eqs. (5.21) e (5.26) são chamados coeficientes de Slater e são relacionados com os coeficientes de Gaunt C_k tal que:

$$\begin{aligned} a_k(\ell_i m_{\ell_i}; \ell_j m_{\ell_j}) &= C_k(\ell_i m_{\ell_i}; \ell_i m_{\ell_i}) C_k(\ell_j m_{\ell_j}; \ell_j m_{\ell_j}) \\ b_k(\ell_i m_{\ell_i}; \ell_j m_{\ell_j}) &= [C_k(\ell_i m_{\ell_i}; \ell_j m_{\ell_j})]^2 \end{aligned} \quad (5.28)$$

Podemos agora obter a energia eletrônica de um átomo de camadas fechadas seguindo o seguinte método:

- (1) Se os elétrons são equivalentes, os F_k e G_k são iguais, ou seja:

$$F_k(n_i \ell_i; n_i \ell_i) = G_k(n_i \ell_i; n_i \ell_i) \quad .$$

- (2) Para qualquer par das funções de onda (ij) , o coeficiente $a_0 = 1$, e numa única camada de ocupação $q(n\ell)$ existem $1/2 q(n\ell)[q(n\ell)-1]$ pares de funções de onda. Logo, o coeficiente para cada $F_0(n\ell, n\ell)$ é $\frac{1}{2} q(n\ell)[q(n\ell)-1]$. Da mesma forma, se $n'\ell' \neq n\ell$ o coeficiente de cada $F_0(n\ell, n'\ell')$ é $q(n\ell)q(n'\ell')$.

(3) Para uma camada completa onde $k > 0$, os coeficientes a_k têm a seguinte propriedade:

$$\sum_{m_i} a_k (\ell_i m_{\ell_i}; \ell_j m_{\ell_j}) = 0$$

para todos m_i , sendo a soma sobre todos os valores de m_j em uma camada completa (n_j, ℓ_j) . Consequentemente as únicas contribuições à energia total E envolvendo integrais F_k com $k > 0$ são de integrais $F_k(n\ell, n\ell)$.

Portanto, para uma configuração de camadas fechadas, E é reduzida à soma de integrais $I(n\ell)$, $F_0(n\ell, n'\ell')$, $F_k(n\ell, n\ell)$ e $G_k(n\ell, n'\ell')$, onde cada um deles são acompanhados de seus coeficientes correspondentes. Portanto, E pode ser escrito:

$$\begin{aligned} E = & \sum_{n\ell} q(n\ell) I(n\ell) + \sum_{n\ell} \frac{1}{2} q(n\ell) [q(n\ell-1)] \\ & F_0(n\ell, n\ell) + \sum_{\substack{n\ell \\ n'\ell' \neq n\ell}} q(n\ell) q(n'\ell') F_0(n\ell, n'\ell') \\ & - \sum_{n\ell k} A_{\ell k} F_k(n\ell, n\ell) - \sum_{\substack{n\ell \\ n'\ell', k\ell}} B_{\ell\ell', k} G_k(n\ell, n'\ell') \end{aligned} \quad (5.29)$$

onde $A_{\ell k}$ e $B_{\ell\ell', k}$ dependem do caso estudado.

Para obter as equações para as melhores funções de onda $P_{n\ell}(r)$, a aplicação do princípio variacional a um sistema atômico, nos leva a uma expressão para a variação ΔE da energia E , que ocorre quando fazemos variações $P_{n\ell}(r)$ nas funções de onda radiais. Consideramos estas variações individualmente, e seja $P_n(r)$ a função de onda que vai ser variada, e $P_{n',\ell'}(r)$ qualquer outra. Fazemos $\Delta E = 0$ sujeito às condições de ortonormalidade dos orbitais, que são levados em conta pela inclusão dos

multiplicadores de Lagrange tal que:

$$E' = E + \sum_{nn', \ell} \lambda_{n\ell, n'\ell'} \int_0^\infty P_{n\ell}(r) P_{n'\ell'}(r) dr \quad (5.30)$$

seja estacionário para todas as variações δP .

Fazendo $\Delta E' = 0$, obtemos finalmente as equações Hartree-Fock na aproximação de campo central:

$$\begin{aligned} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} Y(n\ell; r) - \epsilon_{n\ell, n\ell} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] P_{n\ell}(r) = \\ = X(n\ell; r) + \sum_{n' \neq n} \epsilon_{n\ell, n'\ell} P_{n'\ell}(r) \end{aligned} \quad (5.31)$$

onde

$$Y(r) = Z - \sum_{n\ell} q(n\ell) Y_0(n\ell; n\ell; r)$$

$$Y(n\ell; r) = Y(r) + \sum_k \alpha_{\ell k} Y_k(n\ell, n\ell; r)$$

onde

$$\alpha_0 = 1 \quad \text{e} \quad \alpha_{\ell k} = \frac{2A_{\ell k}}{q(n\ell)} \quad \text{para } k \neq 0.$$

$$X(n\ell; r) = - \frac{2}{r} \sum_{n', \ell', k} \beta_{\ell\ell', k} Y_k(n\ell, n'\ell'; r) P_{n'\ell'}(r)$$

$$\beta_{\ell\ell', k} = B_{\ell\ell', k} / q(n\ell)$$

$$\begin{aligned} Y_k(n\ell, n'\ell'; r) = \int_{s=0}^r (s/r)^k P_{n\ell}(s) P_{n'\ell'}(s) ds \\ + \int_{s=r}^\infty (r/s)^{k+1} P_{n\ell}(s) P_{n'\ell'}(s) ds \end{aligned} \quad (5.32)$$

Pode-se mostrar (12) que para uma configuração de camadas fechadas, não constitui uma restrição às soluções que $\epsilon_{n\ell, n'\ell} = 0$ para $n' \neq n$. Portanto, os multiplicadores de Lagrange não diagonais podem ser abandonados.

6 - MÉTODO HIPER-HARTREE-FOCK PARA SISTEMAS DE CAMADAS ABERTAS

Um sistema eletrônico de camadas abertas em geral não pode ser representado por um único determinante de Slater. Devemos considerar agora uma combinação linear de funções determinantis contendo um conjunto de determinantes de Slater diferentes, obtidas a partir de uma dada configuração eletrônica. Os multiplicadores de Lagrange não diagonais aparecem agora nos cálculos Hartree-Fock, pois uma transformação unitária não elimina todos os multiplicadores de Lagrange não diagonais. Tratando-se de estados excitados, cuja maioria tem camadas abertas, as funções de onda correspondentes devem ser ortogonalizadas aos estados de energia mais baixa, condição que em geral não é satisfeita automaticamente. Métodos de cálculos manipulando camadas abertas de campo auto-consistente tem sido discutidos por Roothaan⁽¹⁶⁾, entre outros. Roothaan mostrou que pode se retirar os elementos não diagonais não desejados por meio de operadores que acoplam as partes das camadas abertas e fechadas da função de onda.

É característica dos problemas atômicos que muitos multipletos resultam de uma configuração de camadas parcialmente preenchidas, e não há uma função de onda única que possa representar o estado do átomo numa maneira satisfatória. Nesta situação mais complicada, podemos usar a expressão da energia média de todos os multipletos de uma dada configuração atômica, e depois variamos os orbitais para minimizar esta energia média, ou seja, obter orbitais que seriam satisfatórios para representar o conjunto inteiro destes multipletos, embora eles não sejam sempre os melhores para representar o multiplete de mais baixa

energia da configuração. Segundo o procedimento de Slater , expressamos a energia média de uma configuração em termos de várias integrais atômicas. Uma vez que o uso da energia média de uma configuração origina um método que não é idêntico ao método Hartree-Fock, propõe-se então o nome de Hiper-Hartree-Fock (HHF).

Consideramos um átomo com um número de camadas eletrônicas (tais como 1s, 2s, 2p, 3s, etc) indicadas por um índice i . Tal camada, com número quântico azimutal ℓ_i , pode possuir $4\ell_i+2$ elétrons se for preenchida. Entretanto, encontramos apenas q_i elétrons, onde q_i pode tomar qualquer valor de zero a $4\ell_i+2$. A energia do átomo, calculada da média de todos os multipletes encontrados para a configuração em questão é:

$$\begin{aligned} \langle E_{HHF} \rangle = & \sum_i [q_i I(i) + \frac{1}{2} q_i (q_i - 1) \langle i|i \rangle] \\ & + \sum_{\substack{\text{pares } i,j \\ i \neq j}} q_i q_j \langle i|j \rangle \end{aligned} \quad (6.1)$$

onde as somas se estendem sobre todas as camadas, e onde:

$$\begin{aligned} I(i) &= I(n_i \ell_i) \\ \langle i|i \rangle &= F_0(n_i \ell_i, n_i \ell_i) - \sum_{k \neq 0} \frac{C_k(\ell_{i0}; \ell_{i0})}{4\ell_i + 1} F_k(n_i \ell_i, n_i \ell_i) \\ \langle i|j \rangle &= F_0(n_i \ell_i, n_j \ell_j) - \sum_k \frac{C_k(\ell_{i0}; \ell_{j0})}{[(4\ell_i + 2)(4\ell_j + 2)]^{1/2}} G_k(n_i \ell_i, n_j \ell_j) \end{aligned} \quad (6.2)$$

As deduções das eqs. (6.1) e (6.2) se encontram no Apêndice A.

A primeira somatória da eq.(6.1) é a soma das inte-

grais monocletrônicas, seguida da soma das interações entre os $q_i (q_i - 1)/2$ pares dos elétrons na i -ésima camada e das interações entre os q_i elétrons da camada i e q_j da j -ésima camada. A equação (6.1) é derivada da suposição que todos os orbitais da i -ésima camada tem as mesmas funções radiais, independente dos números quânticos m_ℓ e m_s , e que a dependência angular é dada pelos harmônicos esféricos.

Agora, vamos minimizar a expressão da energia da equação (6.1) pela variação das funções radiais, preservando a normalização e ortogonalidade dos spin orbitais, condições necessárias para fazer com que a equação (6.1) seja válida.

Fazendo estacionária a energia $\langle E_{HHF} \rangle$ em relação a variações da função de onda radial associada ao i -ésimo spin-orbital ψ_i , a qual escrevemos como antes $R_{n_i \ell_i}(r) = P_{n_i \ell_i}(r)/r$, obtemos ⁽¹⁵⁾:

$$\begin{aligned}
 & \left[-\frac{d^2}{2dr_1^2} - \frac{Z}{r_1} + \frac{\ell_i(\ell_i+1)}{2r_1^2} + \sum_j q(n_j \ell_j) \frac{1}{r_1} Y_0(n_j \ell_j; n_j \ell_j; r_1) \right. \\
 & \quad \left. - \frac{1}{r_1} Y_0(n_i \ell_i, n_i \ell_i; r_1) - \frac{(q_i-1)}{4\ell_i+1} \sum_{k \neq 0} C_k(\ell_{i0}; \ell_{i0}) \right. \\
 & \quad \left. \times \frac{1}{r_1} Y_k(n_i \ell_i, n_i \ell_i; r_1) - \frac{1}{2} E_i \right] \times P_{n_i \ell_i}(r_1) = \\
 & \quad \sum_{k, n_j \ell_j \neq n_i \ell_i} \left[\frac{q(n_j \ell_j) C_k(\ell_{i0}; \ell_{j0})}{[(4\ell_i+2)(4\ell_j+2)]^{1/2}} \frac{1}{r_1} Y_k(n_i \ell_i, n_j \ell_j; r_1) \right. \\
 & \quad \left. + \frac{1}{2} E_{ij} \right] P_{n_j \ell_j}(r_1) \quad (6.3)
 \end{aligned}$$

onde as somas são sobre as camadas e a função Y_k é dada pela eq. (5.32).

As energias E_i monocletrônicas podem ser encontradas

da equação (6.3) pela multiplicação à esquerda por $P_{n_i \ell_i}$ e integração sobre r_1 , tirando vantagem das propriedades de ortonormalidade de $P_{n_i \ell_i}$. Obtemos:

$$E_i = I(i) + (q_i - 1) \langle i | i \rangle + \sum_{j \neq i} q_j \langle i | j \rangle \quad (6.4)$$

Esta equação é equivalente à energia do íon com falta de um elétron na i -ésima camada, derivada da equação (6.1) com $(q_i - 1)$ em lugar de q_i . Pela subtração da energia do íon a energia do átomo, achamos o mesmo resultado da equação (6.4). Portanto, os multiplicadores de Lagrange diagonais do método HHF têm o mesmo significado físico dado pelo teorema de Koopmans no método Hartree-Fock para o caso de camadas fechadas, ou seja, $-E_i$ significa a energia de ionização de um elétron no orbital i .

7 - O MÉTODO $X\alpha$

A dificuldade no cálculo do termo de troca nas equações de Hartree-Fock para sistemas de vários elétrons, levou Slater^(3,9) a formular uma versão aproximada. O método resultante aproximado é conhecido como método Hartree-Fock-Slater ou método $X\alpha$. A idéia básica do método $X\alpha$ é a de substituir o potencial de troca, não local, nas equações de Hartree-Fock monoelétrônicos por um potencial local médio comum a todos os elétrons e simples de se calcular.

As densidades das cargas eletrônicas com spin \uparrow e spin \downarrow são definidas pelas equações:

$$\rho_{\uparrow} = \sum_{j\uparrow} n_j \psi_j^* \psi_j, \quad \rho_{\downarrow} = \sum_{j\downarrow} n_j \psi_j^* \psi_j \quad \text{e} \quad \rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$$

onde $\sum_{j\uparrow}$ e $\sum_{j\downarrow}$ são efetuados sobre todos os spin-orbitais correspondendo a $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$.

Definindo, o potencial de correlação de troca como:

$$V_{\text{XHF}_i}(\vec{x}_1) = - \sum_j \frac{n_j \int \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j^*(\vec{x}_2) \psi_j(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_2) L_{12} d\vec{x}_2}{\psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_1)} \quad (7.1)$$

$$\text{onde } L_{12} = \frac{1}{r_{12}}.$$

Podemos reescrever a equação Hartree-Fock para um spin-orbital ψ_i na forma :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_c(\vec{x}_1) + V_{\text{XHF}_i}(\vec{x}_1) \right] \psi_i(\vec{x}_1) = \epsilon_i \psi_i(\vec{x}_1) \quad (7.2)$$

onde os multiplicadores de Lagrange não diagonais foram desprezados e onde $V_c(\vec{x}_1)$ é o operador para o potencial Coulombiano

tipo clássico da interação Coulombiana do elétron \vec{x}_1 com o núcleo e o campo médio dos outros elétrons, ou seja:

$$V_c(\vec{x}_1) = \sum_j n_j \int \psi_j^*(\vec{x}_2) \psi_j(\vec{x}_2) L_{12} d\vec{x}_2 - \frac{Z}{r_1} \quad (7.3)$$

O potencial de correlação de troca (eq.(7.1)) introduz dificuldade nos cálculos, pois é diferente para cada spin-orbital ψ_i . Slater propôs substituí-lo por uma média ponderada, em que os pesos são a probabilidade de encontrar um elétron na posição (\vec{x}_1) do spin-orbital ψ_i . A probabilidade de um elétron com $m_s = + 1/2$ na posição (\vec{x}_1) se encontrar no spin-orbital ψ_i é:

$$\frac{n_i \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_1)}{\sum_k n_k \psi_k^*(\vec{x}_1) \psi_k(\vec{x}_1)} \quad (7.4)$$

Portanto, a média ponderada do potencial de troca torna-se:

$$\begin{aligned} <V_{\text{XHF}\uparrow}(x_1)>_{\text{médio}} = \\ &= \sum_{i \uparrow j \downarrow} n_i n_j \int \frac{\psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j^*(\vec{x}_2) \psi_j(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_2) L_{12} d\vec{x}_2}{\sum_k n_k \psi_k^*(\vec{x}_1) \psi_k(\vec{x}_1)} \end{aligned} \quad (7.5)$$

analogamente para $<V_{\text{XHF}\downarrow}(x_1)>$ com $m_s = -1/2$

Tendo em vista que o cálculo do potencial de troca médio ainda é muito complicado para ser usado na prática, e desde que o objetivo de Slater era, em parte, aplicá-lo a problemas do estado sólido, ele calculou essa função potencial com uma aproximação baseada no modelo de gás de elétrons livres, aproximando os spin-orbitais por ondas planas (14b). Esse cálculo nos fornece (vide Apêndice B):

$$\begin{aligned}
 \langle V_{\text{xHf}\uparrow}(\vec{x}_1) \rangle_{\text{gás de elétrons}} &= V_{\text{xs}}(\vec{x}_1) \\
 &= -3 \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\vec{x}_1) \right]^{1/3}
 \end{aligned}
 \quad (7.6)$$

Com expressão análoga para spin \downarrow . No caso de $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$:

$$\langle V_{\text{xHF}}(\vec{x}_1) \rangle_{\text{gás}} = -3 \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{x}_1) \right]^{1/3}
 \quad (7.7)$$

Substituindo a equação (7.7) na equação (7.2), achamos

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{c}}(\vec{x}_1) + V_{\text{xs}}(\vec{x}_1) \right] \psi_i(\vec{x}_1) = \epsilon_i \psi_i(\vec{x}_1)
 \quad (7.8)$$

A solução dessas equações pelo método do campo auto-consistente é conhecida como método Hartree-Fock-Slater (HFS). O esquema HFS possui uma desvantagem de não anular devidamente a auto-interação para grandes raios (em átomos e íons). Para um íon livre, a aproximação de Slater fornece um potencial de troca que se aproxima de zero mais rapidamente, para grandes raios, do que ocorre para o potencial correto⁽¹⁶⁾. O problema é muitas vezes evitado pela substituição do potencial total do esquema HFS por $-1/r$ para grandes raios; este esquema é chamado de correção de Latter⁽²⁶⁾. Entretanto, ele introduz uma descontinuidade na primeira derivada do potencial, o que pode causar algum problema. Além disso, trata-se de uma correção "ad hoc", que desvirtua o aspecto de primeiros princípios do método Hartree-Fock.

Um julgamento mais significativo do método HFS foi feito por Gaspar⁽¹⁸⁾, e Kohn e Sham⁽²⁸⁾ que mostraram que a "melhor" aproximação para trocas locais é obtida se inverter-se o procedimento de Slater e se aplicar o procedimento variacional

após a aproximação de elétron livre ao termo de troca na energia total. Este procedimento resulta numa potencial de troca idêntica a de Slater, somente que multiplicado pelo fator 2/3.

Este resultado levou Slater (9) posteriormente a sugerir que o potencial de troca (7.6) fosse multiplicado por um parâmetro ajustável α , ou seja:

$$V_{x\alpha}(\vec{x}_1) = \alpha V_{xst}(\vec{x}_1) = -3\alpha \left[\left(\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\vec{x}_1) \right) \right]^{1/3} \quad (7.9)$$

O parâmetro α pode ser determinado de modo que a energia total seja o mais próximo possível da energia obtida com o método Hyper Hartree-Fock, no caso de átomos livres. Usando este procedimento, Schwartz⁽²⁹⁾ calculou o valor do parâmetro α para uma série de átomos; para Hélio o valor encontrado é aproximadamente 0,77, decrescendo com o número atômico até um valor de cerca de 0,70 para os elementos de transição 4d.

Ao valor da "troca" de Slater deu-se o nome de interação de troca estatística. Ela contém estatisticamente efeitos de correlação entre elétrons do mesmo spin.

7.1 Interpretação do termo de troca

O termo de troca (eq. (7.2)) pode ser interpretado como sendo a energia potencial de interação de um elétron na posição 1 com uma distribuição de carga na posição 2, dada por

$$\sum_{j=1}^N \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \frac{\psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \psi_j(1) \psi_i(2)}{\psi_i^*(1) \psi_i(1)} \quad (7.1.1)$$

onde o fator $\delta(m_{s_i}, m_{s_j})$ aparece em virtude da integração em dx_2 , na expressão do termo de troca, envolver soma em spins.

A densidade de carga de troca apresenta três propriedades importantes: inicialmente, é fácil notar, se integrarmos em dx_2 e usarmos a ortonormalidade dos u_j que o seu total é igual a uma carga eletrônica. Podemos verificar também, em virtude do fator $\delta(m_{s_i}, m_{s_j})$, que a densidade de carga de troca consiste de carga eletrônica de mesmo spin que o spin-orbital u_i . Finalmente, quando o ponto 2 coincide com o ponto 1, a densidade de carga de troca se reduz a:

$$\sum_{j=1}^N \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \psi_j^*(1) \psi_j(1) \quad (7.1.2)$$

e é, portanto, a densidade total na posição 1 de todos os elétrons de mesmo spin que o i -ésimo elétron.

Estas três propriedades da densidade de carga de troca nos permitem interpretar fisicamente o termo de troca. Podemos pensar no i -ésimo elétron se movendo no campo do núcleo e de toda a carga eletrônica subtraindo-se deste o campo devido a uma

carga eletrônica de mesmo spin que ψ_i , ocupando uma região, chamada "buraco de Fermi", centrada na posição do i -ésimo elétron, cuja função de onda spin-orbital ψ_i estamos calculando. A idéia básica do buraco de Fermi é a de subtrairmos da densidade de carga total, uma carga eletrônica de mesmo spin que u_i ocupando uma região que acompanha o movimento do i -ésimo elétron. Este fato está intimamente relacionado com o princípio de exclusão de Pauli, que impede que elétrons de mesmo spin ocupem a mesma posição no espaço. Como a densidade de carga de troca tem uma forma diferente para cada spin-orbital ψ_i , teremos um potencial de troca diferente para cada uma dessas funções. Considerando porém que a densidade total de carga de troca é igual a uma carga eletrônica e que seu valor quando o ponto 2 coincide com o ponto 1 é o mesmo em cada caso, a forma do buraco de Fermi deve ser basicamente a mesma para cada função ψ_i . Este fato nos permite aproximar o termo de troca das equações Hartree-Fock por uma média tomada em todos os ψ_i .

7.2 O método X_α e a estatística de Fermi

Uma das propriedades mais importantes do Método X_α pode ser expressa na seguinte equação:

$$\epsilon_{iX_\alpha} = \partial \langle EX_\alpha \rangle / \partial n_i \quad (7.2.1)$$

Somente podemos dar interpretação desta equação quando a energia total $\langle EX_\alpha \rangle$ é uma função contínua de números de ocupação que pode ser diferenciada em relação a estes números. Este é um forte contraste ao Método de Hartree-Fock, no qual n_i são 0 ou 1. A dependência contínua da energia nos n_i expressa propriedades de importância física que não são tratadas nas discussões do Método Hartree-Fock. Nesta seção vamos introduzir algumas destas propriedades e mostrar que o Método X_α representa a primeira melhor aproximação às propriedades de uma molécula ou cristal de que o Método Hartree-Fock²³.

A primeira propriedade é a correção na eq. (7.2.1) exigida pela estatística de Fermi, sendo rigorosamente aplicável à aproximação X_α .

Não há nada contido nas equações fundamentais do Método X_α que limite os números de ocupação n_i serem inteiros. Devemos somente limitar cada n_i na faixa entre 0 e 1 devido ao princípio de exclusão de Pauli. Podemos resolver a equação de campo autoconsistente da equação:

$$[-\nabla_1^2 + V_C(1) + V_{X_\alpha}(1)]\psi_{i\uparrow}(1) = \epsilon_{iX_\alpha\uparrow}\psi_{i\uparrow}(1) \quad (7.2.2)$$

Para certos números de ocupação não inteiros e achar a energia

média $\langle EX\alpha \rangle$ como uma função de números de ocupação. Esta energia pode ser expandida, em séries de potencial de números de ocupação, e as séries de potencial resultantes podem ser diferenciadas para obter-se os autovalores pelo uso da eq. (7.2.1).

Se estamos interessados em achar o estado fundamental do sistema, podemos considerar a expressão da energia total dada pela equação:

$$\begin{aligned} \langle EX\alpha \rangle = & \sum_i n_i \int \psi_i^*(1) f_1 \psi_i(1) dv_1 + \frac{1}{2} \int \rho(1) \rho(2) g_{12} dv_1 dv_2 \\ & - \frac{9}{2} \alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \int \{[\rho_{\uparrow}(1)]^{4/3} + [\rho_{\downarrow}(1)]^{4/3}\} dv_1 \end{aligned} \quad (7.2.3)$$

e achar quais os valores de n_i , de acordo com a exigência que eles devam ser entre 0 e 1, para dar os valores de energia mais baixa. No Método $X\alpha$ e no método baseado no procedimento Hartree-Fock, chamado "Método Hiper Hartree-Fock", é bem possível em alguns casos que a energia mais baixa possa vir de números de ocupação não inteiros. Devemos perguntar: Qual é a interpretação física nesta situação? Vejamos então como a estatística de Fermi pode explicar melhor o que significam os números de ocupação não inteiros neste caso²³.

A lei de distribuição de Fermi pode ser representada na equação

$$n_i = \frac{1}{\exp(\epsilon_i - \epsilon_F)/kT + 1} \quad (7.2.4)$$

onde n_i representa o número de ocupação que descreve o estado do sistema, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. ϵ_i representa aqui a energia total $\langle EX\alpha \rangle$ e ϵ_F é a energia de Fermi.

ϵ_i e ϵ_F são relacionadas através da equação

$$\epsilon_i + kT \ln \frac{n_i}{1-n_i} = \epsilon_F = \text{constante} \quad (7.2.5)$$

No limite para $T = 0$, sabemos que a função de Fermi na equação (7.2.3) é 1 para $\epsilon_i < \epsilon_F$, é 0 para $\epsilon_i > \epsilon_F$. É possível, no entanto, que possamos ter alguns estados com ϵ_i exatamente iguais a ϵ_F . A energia de Fermi ϵ_F será determinada de tal maneira que o número total dos níveis ocupados será exatamente igual ao número de elétrons no sistema, e como resultado podemos ter n_i , para estados nos quais $\epsilon_i = \epsilon_F$ tenham valores diferentes de 1 ou 0. Todos estes estados teriam os mesmos n_i , desde que a equação (7.2.8) mostre que todos os estados com os mesmos ϵ_i teriam os mesmos n_i . Concluímos então a possibilidade de obter números de ocupação fracional, mesmo à temperatura zero absoluto, isto é, para certos estados monoelétrônicos onde a energia é exatamente ϵ_F .

A fórmula convencional para entropia do gás de Fermi é dada pela relação de Boltzmann e dada por

$$S = -k \sum_i [n_i \ln n_i + (1-n_i) \ln (1-n_i)] \quad (7.2.6)$$

Portanto, a entropia não é nula em $T = 0$, e os spins orbitais preenchidos ou vazios ($n_i = 1$ ou $n_i = 0$) não contribuem para o valor de S , e as únicas contribuições vêm de estados parcialmente preenchidos.

No caso de átomos de transição 3d, onde as camadas eletrônicas são parcialmente preenchidas, devemos resolver o problema como problema de multipletes e funções de muitos determinantes.

7.3 Autovalores - Estado de transição

Os autovalores $\epsilon_{iX\alpha}$ podem ser encontrados se multiplicarmos a equação (7.2.2) à esquerda por $\bar{\psi}_{i\uparrow}(1)$ e integrarmos nas coordenadas do elétron, levando em conta a ortonormalização dos spin-orbitais:

$$\begin{aligned} \epsilon_{iX\alpha} = & \int \psi_i^*(1) f_1 \psi_i(1) dx_1 + \sum_j n_j \int \psi_i^*(1) \psi_i(1) \\ & \psi_j^*(2) \psi_j(2) g_{12} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \\ & - 6\alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \int \psi_i^*(1) \psi_i(1) \left[\sum_{j\uparrow} n_j \psi_j^*(1) \psi_j(1) \right]^{1/3} dx_1 \end{aligned} \quad (7.3.1)$$

No método de Hartree-Fock, como vimos anteriormente, o autovalor é dado por

$$\epsilon_{iHF} = E_{HF}(n_i=1) - E_{HF}(n_i=0) \quad ,$$

ou seja, pela diferença entre a energia calculada quando o i -ésimo spin-orbital está ocupado ($n_i = 1$) e a energia do íon obtido pela remoção do i -ésimo elétron ($n_i = 0$).

$$\begin{aligned} \epsilon_{iX\alpha} = & \int \psi_i^*(1) f_1 \psi_i(1) dx_1 + \sum_j n_j \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) g_{12} \psi_i(1) \psi_j(2) dx_1 dx_2 \\ & + \int \psi_i^*(1) V_{X\alpha\uparrow}(1) \psi_i(1) dx_1 \end{aligned} \quad (7.3.2)$$

No entanto,

-51-

$$\begin{aligned}
\langle E_{X\alpha} \rangle &= \sum_i n_i \int \psi_i^*(1) f_1 \psi_i(1) d\mathbf{x}_1 + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} n_i n_j \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) g_{12} \psi_i(1) \psi_j(2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
&+ \frac{1}{2} \int \rho_{\uparrow}(1) U_{X\alpha\uparrow}(1) d\tau_1
\end{aligned} \tag{7.3.3}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \langle E_{X\alpha} \rangle}{\partial n_i} &= \sum_i \int \psi_i^*(1) f_1 \psi_i(1) d\mathbf{x}_1 + \\
&+ \sum_j n_j \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) g_{12} \psi_i(1) \psi_j(2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
&+ \frac{1}{2} \int \left[\frac{\partial \rho_{\uparrow}(1)}{\partial n_i} U_{X\alpha\uparrow}(1) + \rho_{\uparrow}(1) \frac{U_{X\alpha\uparrow}(1)}{\partial n_i} \right] d\mathbf{x}_1
\end{aligned} \tag{7.3.4}$$

Mas,

$$\rho \frac{\partial U_{X\alpha}}{\partial n} = \rho \frac{\partial}{\partial n} \left[-9\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \rho \right)^{1/3} \right] = \frac{1}{2} v_{X\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial n}$$

Como $U_{X\alpha} = \frac{3}{2} v_{X\alpha}$, temos:

$$U_{X\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial n} = \frac{3}{2} v_{X\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial n} \tag{7.3.5}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
\int \left[\frac{\partial \rho_{\uparrow}(1)}{\partial n_i} U_{X\alpha\uparrow}(1) + \rho_{\uparrow}(1) \frac{U_{X\alpha\uparrow}(1)}{\partial n_i} \right] d\mathbf{x}_1 &= \\
&= \int v_{X\alpha\uparrow}(1) \frac{\partial \rho_{\uparrow}(1)}{\partial n_i} d\mathbf{x}_1 = \int \psi_i^*(1) \psi_i(1) v_{X\alpha}(1) d\mathbf{x}_1
\end{aligned} \tag{7.3.6}$$

Desse modo,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \langle E_{X\alpha} \rangle}{\partial n_i} = & \sum_i \int \psi_i^*(1) \psi_i(1) dx_1 + \\
& + \sum_j \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) g_{12} \psi_i(1) \psi_j(2) dx_1 dx_2 + \\
& + \int \psi_i^*(1) V_{X\alpha}(1) \psi_i(1) dx_1
\end{aligned} \tag{7.3.7}$$

Comparando (7.3.2) com (7.3.7), concluímos que

$$\epsilon_{iX\alpha} = \frac{\partial \langle E_{X\alpha} \rangle}{\partial n_i} \tag{7.3.8}$$

Concluimos que a expressão encontrada para o autovalor $\epsilon_{iX\alpha}$ é totalmente diferente da encontrada para o autovalor ϵ_{iHF} dada pelo Teorema de Koopmans (a menos que a energia total $\langle E_{X\alpha} \rangle$ varie linearmente com o número de ocupação n_i).

Isto explica porque podemos obter autovalores diferentes nos dois métodos, mesmo nos casos em que as autofunções obtidas pelo Método $X\alpha$ são idênticas às fornecidas pelo Método de Hartree-Fock.

Outra consequência relacionada com a expressão (7.3.2) ocorre no cálculo de energias de ionização ou de excitação, e de transições óticas em átomos, moléculas e sólidos. Há um procedimento que pode ser usado para calcular estas energias sem necessidade de se computar a diferença das energias totais entre o estado fundamental e o estado excitado do sistema. Isto é feito pelo uso do denominado estado de transição, conceituado por Slater⁽²⁴⁾. O procedimento consiste em se expressar essa energia de ionização ou de excitação por meio da diferença entre os autovalores provenientes dos dois autoestados envolvidos na transição ca-

racterizados pela remoção de 1/2 elétron do nível mais baixo e a adição de 1/2 elétron ao nível mais alto. Para mostrar isso, calculamos a diferença entre os autovalores provenientes dos dois auto-estados envolvidos na transição caracterizados pela remoção de 1/2 elétron do nível mais baixo e a adição de 1/2 elétron ao nível mais alto. Para mostrar isso, calculemos a diferença entre as energias totais associadas aos estados inicial ($n_i = n_{i\ell} + 1/2$; $n_j = n_{j\ell} - 1/2$) e finalmente ($n_i = n_{i\ell} - 1/2$; $n_j = n_{j\ell} + 1/2$) expandindo a energia total, como uma função do número de ocupação, em uma série de potências em torno de um estado padrão denotado pelo índice 0.

$$\begin{aligned}
 \langle E_{\text{inicial}} \rangle &= \langle E(n_i = n_{i\ell} + 1/2, n_j = n_{j\ell} + 1/2) \rangle = \\
 &= \langle E \rangle_0 + (n_i - n_{i\ell}) \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial n_i} \right|_0 + (n_j - n_{j\ell}) \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial n_j} \right|_0 \\
 &+ \frac{1}{2!} (n_i - n_{i\ell})^2 \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial n_i^2} \right|_0 + \frac{1}{2!} (n_j - n_{j\ell})^2 \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial n_j^2} \right|_0 \\
 &+ \delta \left(\frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial n^3} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle E_{\text{inicial}} \rangle &= \langle E \rangle_0 + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial n_i} \right|_0 - \frac{1}{2} \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial n_j} \right|_0 \\
 &+ \frac{1}{8} \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial n_i^2} \right|_0 + \frac{1}{8} \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial n_j^2} \right|_0 \\
 &+ \delta \left(\frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial n^3} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle E_{\text{final}} \rangle &= \langle E (n_i = n_{i\ell} - 1/2 ; n_j = n_{j\ell} + 1/2) \rangle = \\
&= \langle E \rangle_0 + (n_i - n_{i\ell}) \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial n_i} \right|_0 + \\
&+ (n_j - n_{j\ell}) \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial n_j} \right|_0 + \frac{1}{2!} (n_i - n_{i\ell})^2 \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial n_i^2} \right|_0 + \\
&+ \frac{1}{2!} (n_j - n_{j\ell})^2 \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial n_j^2} \right|_0 + \\
&+ \delta \left(\frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial n^3} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle E_{\text{final}} \rangle &= \langle E \rangle_0 - \frac{1}{2} \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial n_i} \right|_0 + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial n_j} \right|_0 + \frac{1}{8} \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial n_j^2} \right|_0 \\
&+ \frac{1}{8} \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial n_j^2} \right|_0 + \left(\frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial n^3} \right)
\end{aligned}$$

$$\langle E_{\text{inicial}} \rangle - \langle E_{\text{final}} \rangle = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial n_i} \right|_0 - \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial n_j} \right|_0 + \left(\frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial n^3} \right)$$

$$\langle E_{\text{inicial}} \rangle - \langle E_{\text{final}} \rangle = \epsilon_i X_\alpha - \epsilon_j X_\alpha + \delta \left(\frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial n^3} \right) \quad (7.3.10)$$

ou seja, o erro encontrado no cálculo das energias de excitação do sistema usando o conceito de estado de transição é proveniente de termos de 3ª ordem.

Não é difícil ver que o uso do conceito de estado de transição é matematicamente razoável. Isto implica que a diferença de energia $\langle EX_\alpha \rangle$ entre o estado inicial dado por $n_i = n_{i\ell}$, $n_j = n_{j\ell}$ e o estado final dado por $n_i = n_{i\ell} + 1/2$, $n_j = n_{j\ell} + 1/2$.

-55-

Se fizermos o gráfico da energia $\langle EX\alpha \rangle$ como uma função de $n_j - n_{j\ell}$ teremos uma curva que, exceto para o termo de 3ª ordem, é uma pa rábola. A diferença entre o estado inicial e o estado final é a inclinação da curva conectando os pontos $n_j - n_{j\ell} = 0$ e 1 (o que implica $n_i - n_{i\ell} = 1$ e 0). A diferença entre os autovalores $X\alpha$ no estado de transição é a inclinação da curva no seu ponto médio . Mas, existe um teorema simples da matemática assegurando que, pa ra a parábola, sua inclinação é exatamente igual à inclinação igual à inclinação da curva no seu ponto médio.

Apesar de termos feito o estudo para o caso do cálculo da energia de transição de um sistema, este método é igualmente válido no cálculo de energias de ionização. Neste caso, o estado de transição é caracterizado pela remoção de $1/2$ elétron do nível ocupado do sistema. A energia de ionização será simplesmente $-\epsilon_{iX\alpha}$ o autovalor associado ao orbital ao qual foi removido $1/2$ elétron.

7.4 Comparação do método X_α e o método Hiper-Hartree-Fock

Para o método X_α , como é aplicado ao caso sem polarização de spin para um átomo isolado, podemos re-escrever a equação (7.4.1) na forma^{13,24}

$$\langle EX_\alpha \rangle = \sum(i) q_i I(i) + \frac{1}{2} \sum(i,j) q_i q_j \times$$

$$F^0(i,j) - \frac{q_\alpha}{2} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \int [\sum(j) q_j \rho_j(1)]^{4/3} dv, \quad (7.4.1)$$

onde $\rho_j(1)$ é a média esférica da densidade de carga que se origina do j -ésimo spin orbital, $I(i)$, (i,j) , $F^0(i,j)$ já foram definidos na equação (6.2).

Depois tomamos a derivada desta expressão com respeito a q_i , tratando $I(i)$, $F^0(i,j)$ e a densidade de carga $\rho_j(1)$ como constantes para obter-se:

$$\left. \frac{\partial \langle EX_\alpha \rangle}{\partial q_i} \right|_{\text{sem relaxação}} = I(i) + \sum(j) q_j F^0(i,j) - 6\alpha \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \int \rho_i(1) [\sum(j) q_j \rho_j(1)]^{1/3} dv_1 \quad (7.4.2)$$

e

$$\left. \frac{\partial^2 \langle EX_\alpha \rangle}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{\text{sem relaxação}} = F^0(i,j) - 2\alpha \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \int \frac{\rho_i(1) \rho_j(1)}{[\sum(k) q_k \rho_k(1)]^{2/3}} dv_1. \quad (7.4.3)$$

As segundas derivadas no método Hiper Hartree Fock dão

$$\left. \frac{\partial^2 \langle \text{EHHF} \rangle}{\partial q_j^2} \right|_{\text{sem relaxação}} = (i, i) \quad (7.4.4)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \langle \text{EHHF} \rangle}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{\text{sem relaxação}} = (i, j) \quad \text{para } i \neq j \quad (7.4.5)$$

Os valores calculados sem relaxação no Cr para

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \langle \text{EX}\alpha \rangle}{\partial q_i^2} \quad \text{e} \quad \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \langle \text{EHHF} \rangle}{\partial q_i^2} \quad (7.4.6)$$

estão em bom acordo. Os valores calculados com relaxação estão na maioria dos casos aproximadamente a metade dos valores com relaxação.

Para o caso sem polarização de spin tem-se

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial q_i} = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial q_i} \right|_0 + \sum (j) (q_j - q_{j1}) \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial q_i \partial q_j} \right|_0 + \dots \quad (7.4.7)$$

A segunda derivada $\left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial q_i \partial q_j} \right|_0$ é o termo dominante na mudança do autovalor $\epsilon_{iX\alpha}$ do método $jX\alpha$ quando aumenta o número de elétrons no orbital j . Um aumento no número de elétrons no átomo aumenta os autovalores e uma redução no número de elétrons, indo por exemplo, do átomo neutro ao íon positivo reduz os autovalores.

Se os métodos $X\alpha$ e HHF são aplicados ao mesmo problema, um átomo com camadas parcialmente cheias de elétrons como a camada 3d, os resultados serão quasi os mesmos. Os spin orbitais

para as camadas internas totalmente ocupadas e as camadas parcialmente ocupadas são parecidos nos dois métodos. Consequentemente, as densidades de carga assim como as energias cinéticas são quasi os mesmos. Para este tipo de átomo, o valor de α é escolhido para fazer as energias totais pelos dois métodos concordarem. Portanto, a energia de correlação de troca, assim como outros termos, concordam aproximadamente para os dois métodos. Em outras palavras, para átomos isolados e íons encontramos bom acordo entre os dois métodos. No entanto, a grande vantagem do Método $X\alpha$ é que também pode ser aplicado ao caso de um cristal ou molécula grande. Enquanto as propriedades óticas, o método $X\alpha$ e HHF diferem quanto aos autovalores monoelétrônicos ϵ_i .

8 - MÉTODO DE CÁLCULO

O Método de Espalhamento Múltiplo $X\alpha$ (MXS α) para moléculas ou um aglomerado de átomos na aproximação "muffin-tin", consiste em dividir o espaço molecular em três regiões (conforme Figura 8.1a):

- i) A região atômica (região I), ou seja a região contida dentro de esferas centradas nos diversos átomos que formam o aglomerado.
- ii) A região interatômica (região II), ou seja, a região localizada entre as esferas que envolvem os átomos e a esfera que envolve o aglomerado todo (esfera de fora).
- iii) A região extramolecular (região III), que corresponde à região externa à esfera de fora.

A superfície esférica que delimita a região III pode ser usada como "esfera de Watson", na qual está distribuída uma carga para neutralizar a carga do aglomerado, simulando o efeito do resto do cristal sobre o aglomerado.

Os potenciais atômicos e extramoleculares são considerados esfericamente simétricos, e o potencial interatômico é considerado constante, e é igual à média volumétrica dos potenciais gerados nesta região. Procura-se minimizar tanto quanto possível, o volume da região II, portanto, as esferas da região I são escolhidas tangentes às outras. Deve-se levar em conta o tamanho relativo dos diversos íons envolvidos.

Para permitir resolver numericamente as equações de Hartree-Fock dentro de cada região "muffin-tin", sujeita a condições de contorno nas superfícies das esferas, impõe-se que a função de onda total e sua primeira derivada sejam contínuas nas superfícies das esferas que definem as regiões I, II e III.

O problema para uma molécula consiste na obtenção das soluções monoelétrônicas autoconsistentes da equação

$$[-\nabla^2 + V_c(\vec{r}) + V_x\alpha(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = e\psi(\vec{r}) \quad (8.1)$$

onde $\psi(\vec{r})$ é spin-orbital molecular, $V_c(\vec{r})$ é o potencial Coulombiano e $V_x\alpha(\vec{r})$ o potencial de troca na aproximação $X\alpha$.

$$V_x\alpha(\vec{r}) = -6\alpha[(3/8\pi)\rho(\vec{r})]^{1/3} \quad (8.2)$$

onde α é um parâmetro ajustável chamado parâmetro de escalamento de troca e $\rho(\vec{r})$, é a densidade eletrônica local.

Podemos escrever o potencial médio $\bar{V}(\vec{r})$ em cada região conforme as seguintes equações:

$$\begin{aligned} V_p(r_p) &= \frac{1}{4\pi} \int V(\vec{r}) \sin\theta_p d\theta_p d\phi_p \quad (0 \leq r_p \leq b_p) \\ \bar{V}_{II} &= \frac{1}{\Omega_{II}} \int_{\Omega_{II}} V(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{na região II}) \\ V_0(r_0) &= \frac{1}{4\pi} \int V(\vec{r}) \sin\theta_0 d\theta_0 d\phi_0 \quad (b_0 \leq r_0 \leq \infty) \end{aligned} \quad (8.3)$$

onde $\bar{V}(\vec{r}) = V_c(\vec{r}) + V_{x\alpha}(\vec{r}) + V_w(\vec{r})$, b_p o raio da esfera p, b_0 o raio da esfera que define a região III e Ω_{II} o volume da região II.

$$V_w(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{2Q}{R} & R_y d \text{ para } r \leq R \\ \frac{2Q}{r} & R_y d \text{ para } r > R \end{cases}$$

A esfera de Watson possui uma carga igual e oposto à carga do aglomerado. R é o raio da esfera de Watson, normalmente coincidente com a esfera de fora.

Para iniciar o cálculo de onda espalhada autoconsistente (SCF), expandimos a energia potencial num ponto arbitrário \vec{r} de uma molécula com uma superposição de potências dos átomos ou íons livres centrados nas posições \vec{R}_p .

$$V(\vec{r}) = \sum_p V^p(|\vec{r} - \vec{R}_p|)$$

Os potenciais de Latter e suas densidades eletrônicas associadas podem ser geradas pelo programa de computador do tipo desenvolvido originalmente por Hellman e Skillman, e modificado para permitir o uso de diferentes parâmetros de interação de troca $X\alpha$.

Como os potenciais são esfericamente simétricos nas regiões I e III, teremos como soluções das funções de onda uma combinação linear de funções esféricas (Fig. 1b).

Região I: Dentro de cada região atômica I de raio b_p , em virtude da simetria esférica, expressamos a solução como

$$\psi_I^P(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} C_{\ell m}^P U_{\ell}^P(r_p, \epsilon) Y_{\ell m}(\hat{r}_p), \quad 0 < r \leq b_p$$

onde

$$\vec{r}_p = \vec{r} - \vec{R}_p \quad (8.4)$$

$U_{\ell}^P(r_p, \epsilon)$ é a solução da parte radial da equação de Schrödinger convergente na origem.

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - \epsilon \right] U_{\ell}^P(0)(r_p(0), \epsilon) = 0 \quad (8.5)$$

e $C_{\ell m}^P$ são os coeficientes a serem determinados.

Região III: Na região extramolecular os orbitais são escritos analogamente como

$$\psi_{III}(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} C_{\ell m}^0 U_{\ell}^0(r_0, \epsilon) Y_{\ell m}(\hat{r}_0), \quad b_0 \leq r < \infty \quad (8.6)$$

onde: b_0 é o raio da esfera de fora,

$$\vec{r}_0 = \vec{r} - \vec{R}_0$$

e $U_{\ell}^0(r_0, \epsilon)$ é a solução da parte radial da equação de Schrödinger anulando-se no infinito,

e $C_{\ell m}^0$ são os coeficientes a serem determinados.

Região II: Na região interatômica, a equação de Schrödinger se reduz a:

$$(\nabla^2 + \epsilon - \bar{V}_{II})\psi_{II}(\vec{r}) = 0, \quad (8.7)$$

onde

\bar{V}_{II} = potencial constante conforme na equação (8.3).

Existem duas possibilidades nesta região: orbitais em que $\epsilon > \bar{V}_{II}$ e orbitais em que $\epsilon < \bar{V}_{II}$.

Para o caso $\epsilon > \bar{V}_{II}$, definindo $k^2 = \epsilon - \bar{V}_{II} > 0$, a equação (7) fica:

$$[\nabla^2 + k^2] \psi_{II}(\vec{r}) = 0. \quad (8.8)$$

A solução pode ser resolvida através da função de Green definida por

$$[\nabla^2 + k^2]G(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (8.9)$$

Usando a 2ª identidade de Green:

$$\int_V (G\nabla^2\psi - \psi\nabla^2G)d^3x = \oint_S [G\frac{\partial\psi}{\partial n} - \psi\frac{\partial G}{\partial n}]dS$$

onde $\frac{\partial}{\partial n}$ é a derivada normal à superfície S; temos que:

$$\begin{aligned} \int_{V'} [G(\vec{r}, \vec{r}')\nabla^2\psi_{II}(\vec{r}') - \psi_{II}(\vec{r}')\nabla^2G(\vec{r}, \vec{r}')]d^3x' = \\ = \int_{S'} [G(\vec{r}, \vec{r}')\frac{\partial}{\partial n'}\psi_{II}(\vec{r}') - \psi_{II}(\vec{r}')\frac{\partial}{\partial n}G(\vec{r}, \vec{r}')]dS'. \end{aligned}$$

Usando (8.8) e (8.9), obtém-se:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \int_{S'} [G(\vec{r}, \vec{r}') \frac{\partial}{\partial n} \psi_{II}(\vec{r}') - \psi_{II}(\vec{r}') \frac{\partial}{\partial n} G(\vec{r}, \vec{r}')] dS' \quad (8.10)$$

cuja forma geral de função de Green é (ver Apêndice D):

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = - \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{\cos k|\vec{r}-\vec{r}'|}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + A(k) \frac{\sin k|\vec{r}-\vec{r}'|}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right\}, \quad (8.11)$$

onde $A(k)$ depende de condições de contorno adotadas, isto é, para ondas progressivas, "outgoing" e "incoming", os valores de A adquiridos são $A = i$ e $A = -i$, respectivamente. No caso de ondas estacionárias A é um número real. Como a solução fora de uma esfera particular pode ser expressa como uma soma de onda "incidente" e onda "espalhada", ou seja, como onda estacionária, portanto a função de Green é do tipo:

$$G(r, r') = \frac{\cos k|r-r'|}{4|r-r'|} \quad (8.12)$$

Pode-se mostrar que

$$\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} = ik \sum_{\ell=0}^{\infty} j_{\ell}(kr_{<}) h_{\ell}^{(1)}(kr_{>}) \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\theta', \phi') Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

onde:

$j_{\ell}(k)$ = função esférica de Bessel de ordem ℓ ,

$h_{\ell}^{(1)}(k) = j_{\ell}(k) + n_{\ell}(k)$ é função esférica de Hankel de 1ª espécie de ordem ℓ .

Portanto,

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -k \sum_{\ell=0}^{\infty} j_{\ell}(kr_{<}) n_{\ell}(kr_{>}) \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(r') Y_{\ell m}(\vec{r}) \quad (8.13)$$

A função de onda na região II é calculada pela expressão (8.10) levando-se em conta as contribuições da esfera externa

de raio b_0 ($r_> = r' = b_0$ e $r_< = r = r_0$) e das esferas p de raio b_p ($r_> = r = r_p$ e $r_< = r' = b_p$).

A contribuição devido à esfera externa pode ser escrita como:

$$\psi_{II}^0(\vec{r}) = \int_{S_0} [G(\vec{r}, \vec{r}') \frac{\partial}{\partial n'} \psi_{II}(\vec{r}') - \psi_{II}(\vec{r}') \frac{\partial}{\partial n} G(\vec{r}, \vec{r}')] dS' \quad (8.14)$$

Por continuidade da função de onda nas regiões II e III, temos:

$$\psi_{II}(\vec{r}') = \psi_{III}(\vec{r}') ,$$

e

$$\frac{\partial}{\partial n'} = \frac{\partial}{\partial r'} \Big|_{r'=b_0} ,$$

$$dS' = b_0^2 d\Omega' .$$

A equação (8.14) torna-se

$$\begin{aligned} \psi_{II}^0(\vec{r}) = & \int_{S_0} b_0^2 d\Omega' \{ -k \sum_{\ell m} j_{\ell}(kr_0) n_{\ell}(kb_0) Y_{\ell m}^*(r') Y_{\ell m}(\hat{r}_0) \} \\ & \times \frac{\partial}{\partial r'} [\sum_{\ell m} C_{\ell m}^0 U_{\ell}^0(r', \epsilon) Y_{\ell m}(r')] \\ & - [\sum_{\ell m} C_{\ell m}^0 U_{\ell}^0(b_0, \epsilon) Y_{\ell m}(\hat{r}')] \\ & \times \frac{\partial}{\partial r'} [-k \sum_{\ell m} j_{\ell}(kr_0) n_{\ell}(kr') Y_{\ell m}^*(r') Y_{\ell m}(\hat{r}_0)] \} . \end{aligned}$$

Simplificando:

$$\frac{\partial}{\partial r'} f(r') \Big|_{r'=b_0} \equiv \frac{\partial}{\partial b_0} f(b_0) ,$$

vem

$$\begin{aligned} \psi_{II}^0(\vec{r}) = & kb_0^2 \int_{S_0} d\Omega' \sum_{\ell, m} C_{\ell, m}^0 Y_{\ell, m}(r') \sum_{\ell, m} j_{\ell}(kr_0) Y_{\ell, m}^*(\hat{r}) \\ & \times Y_{\ell, m}(\hat{r}_0) [U_{\ell}^0(b_0, \epsilon) \frac{\partial}{\partial b_0} n_{\ell}(kb_0) - n_{\ell}(kb_0) \frac{\partial}{\partial b_0} U_{\ell}^0(b_0, \epsilon)] \end{aligned}$$

ou seja,

$$\psi_{II}^{(0)}(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} A_{\ell, m}^0 j_{\ell}(kr_0) Y_{\ell, m}(\hat{r}_0),$$

onde

$$A_{\ell, m}^0 = kb_0^2 [U_{\ell}^0(b_0, \epsilon), n_{\ell}(kb_0)] C_{\ell, m}^0 \quad (\text{para } p = 0)$$

e

$$\begin{aligned} [U_{\ell}^0(b_0, \epsilon), n_{\ell}(kb_0)] = & U_{\ell}^0(b_0, \epsilon) \frac{\partial}{\partial b_0} n_{\ell}(kb_0) \\ & - n_{\ell}(kb_0) \frac{\partial}{\partial b_0} U_{\ell}^0(b_0, \epsilon) \end{aligned}$$

é o Wronskiano.

Analogamente a contribuição das esferas p 's pode ser escrita como:

$$\psi_{II}^p(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} A_{\ell, m}^p n_{\ell}(kr_p) Y_{\ell, m}(\hat{r}_p), \quad (8.15)$$

onde

$$A_{\ell, m}^p = kbp^2 [j_{\ell}(kbp), U_{\ell}^p(bp, \epsilon)] C_{\ell, m}^p \quad (\text{para } p \neq 0).$$

Assim, concluímos que a função de onda na região II é dada por:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{p=0}^N \sum_{\ell, m} A_{\ell, m}^p f_{\ell}^p(kr_p) Y_{\ell, m}(\hat{r}_p) \quad (8.16)$$

onde:

-67-

$$f^p(kr_p) = \begin{cases} j_\ell(kr_0) & \text{se } p = 0 \\ n_\ell(kr_p) & \text{se } p \neq 0 \end{cases}$$

Isto é, as soluções da equação (8.8) para energia $\epsilon > \bar{V}_{II}$ podem ser escritas como uma representação de onda parcial multicentro:

$$\begin{aligned} \psi_{II}(\vec{r}) = & \sum_p \sum_{\ell m} A_{\ell m}^p n_\ell(kr_p) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) \\ & + \sum_{\ell m} A_{\ell m}^0 j_\ell(kr_0) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) \end{aligned} \quad , \quad (8.17)$$

Para o caso $\epsilon < \bar{V}_{II}$, definindo $k^2 = \bar{V}_{II} - \epsilon > 0$ a equação satisfeita por $G(\vec{r}, \vec{r}')$ é análoga à eq. (8.8) com a substituição $k \rightarrow ik$. Neste caso, a função de Green apropriada é:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^{-k|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad . \quad (8.18)$$

Portanto:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = k \sum_{\ell m} (-1)^\ell i_\ell(kr_<) k_\ell^{(1)}(kr_>) Y_{\ell m}^*(\hat{r}') Y_{\ell m}(\hat{r}) \quad , \quad (8.19)$$

onde usamos a função de Bessel modificada, definida por:

$$i_\ell(x) = i^{-\ell} j_\ell(ix) \quad (8.20)$$

e função de Hankel modificada do primeiro tipo, definida por:

$$k_\ell^{(1)}(x) = -i^{-\ell} h_\ell(ix) \quad (8.21)$$

As funções de onda nas regiões I e III tornam-se:

$$\psi_I^P(\vec{r}) = \sum_{\ell m} C_{\ell m}^P U_{\ell}^P(r, \epsilon) Y_{\ell m}(\hat{r}_P)$$

$$\psi_{III}(\vec{r}) = \sum_{\ell m} C_{\ell m}^0 U_{\ell}^0(r_0, \epsilon) Y_{\ell m}(\hat{r}_0)$$

Assim:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{p=0}^N \sum_{\ell m} A_{\ell m}^P f_{\ell}^P(kr_p) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) \quad (8.22)$$

onde

$$f_{\ell}^P(kr_p) = \begin{cases} i_{\ell}(kr_0) & \text{para } p = 0 \\ k_{\ell}^{(1)}(kr_p) & \text{para } p \neq 0 \end{cases} .$$

isto é, as soluções na região II para energia $\epsilon < \bar{V}_{II}$ na representação de onda parcial multicentro

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_p \sum_{\ell m} A_{\ell m}^P k_{\ell}^{(1)}(kr_p) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) + \sum_m A_{\ell m}^0 i_{\ell}(kr_p) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) \quad (8.23)$$

Podemos agora interpretar os primeiros termos das equações (8.17) e (8.23) como ondas esféricas "outgoing" que são espalhadas pelas regiões com energias potenciais médias esféricas centradas nas posições \vec{R}_p , e os segundos termos como ondas esféricas "incoming" dirigidas na direção do centro da molécula, que são espalhadas com energia potencial média esférica por região extramolecular.

Já que o argumento de função Hankel esférica na eq. (8.21) é imaginária, os orbitais moleculares, no caso $\epsilon < \bar{V}_{II}$, não devem ser tratados como ondas progressivas no senso usual da teoria de espalhamento, mas sim como funções que decaem exponencialmente, afastando-se das regiões atômicas. Já para $\epsilon > \bar{V}_{II}$, a função de Neumann esférica com argumento real na expressão (8.17) sugere ondas "estacionárias".

Também é possível fixar a nossa atenção num átomo particular p da molécula e escrever inteiramente a função de onda interatômica com respeito aquele átomo como soma de "onda incidente",

$$\psi_{II}^i(\vec{r}) = \sum_{\ell m} B_{\ell m}^p j_{\ell}(kr_p) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) \quad , \quad \epsilon > \bar{V}_{II} \quad (8.24)$$

$$\psi_{II}^i(r) = \sum_{\ell m} B_{\ell m}^p i_{\ell}(kr_p) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) \quad , \quad \epsilon < \bar{V}_{II} \quad (8.25)$$

e "onda espalhada"

$$\psi_{II}^s(\vec{r}) = \sum_{\ell m} A_{\ell m}^p n_{\ell}(kr_p) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) \quad , \quad \epsilon > \bar{V}_{II} \quad (8.26)$$

$$\psi_{II}^s(\vec{r}) = \sum_{\ell m} A_{\ell m}^p k_{\ell}^{(1)}(kr_p) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) \quad , \quad \epsilon < \bar{V}_{II} \quad (8.27)$$

Assim, podemos identificar a função de onda na forma:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \psi_{II}^i(\vec{r}) + \psi_{II}^s(\vec{r}) \quad (8.28)$$

associadas às eqs. (8.17) e (8.23), respectivamente. Isto permite-nos relacionar efetivamente a "onda incidente" no átomo p (eqs. (8.24) e (8.25)) com as "ondas espalhadas" de todos os outros átomos e potenciais esféricos interatômicos $q \neq p$ da molécula e à onda espalhada pelo potencial extramolecular (equações (8.17) e (8.23)). Portanto, é possível expressar os coeficientes $B_{\ell m}^p$ e $A_{\ell m}^0$.

Entretanto, a expansão da função de onda na região II como está expressa em (8.16) é feita em termos de coordenadas medidas em relação às diversas esferas onde $\vec{r}_p = \vec{r} - \vec{R}_p$, e p varia de 0 a N. Devemos agora garantir a continuidade da função de onda e de sua primeira derivada entre pontos imediatamente dentro de uma esfera q genérica e imediatamente fora desta esfera. Torna-se necessário então, transformar a eq. (8.16) numa expansão em relação à esfera q, ou seja:

$$\psi_{II}(r) = \sum_{\ell m} \phi_{\ell m}(\vec{r}_q) Y_{\ell m}(\hat{r}_q)$$

Para resolver este problema, devemos considerar 2 casos distintos:

1º Caso

a) A esfera q é uma das esferas internas (Fig. 2a)

$$\vec{r}_p = \vec{r}_q + \vec{R}_{pq}$$

A onda espalhada por uma esfera q é dada por:

$$\sum_{\ell m} A_{\ell m}^p n_{\ell}(kr_p) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) \quad .$$

Faremos agora uso dos seguintes teoremas de expansão (ver Apêndice D):

$$n_{\ell}(kr_p)Y_{\ell m}(\hat{r}_p) = 4\pi \sum_{\ell', m', L} (i)^{\ell' + L - \ell} j_{\ell'}(kr_q)Y_{\ell', m'}(\hat{r}_q)$$

$$\otimes I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m' - m}^*(\hat{R}_{pq}) n_{\ell}(kR_{pq}) \quad p \text{ ou } q \neq 0$$
(8.29)

$$n_{\ell}(kr_p)Y_{\ell m}(\hat{r}_p) = 4\pi \sum_{\ell', m', L} (i)^{\ell' + L - \ell} n_{\ell'}(kr_0)Y_{\ell', m'}(\hat{r}_0)$$

$$\otimes I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m' - m}^*(\hat{R}_{p0}) j_L(kR_{p0}) \quad p \neq 0, q = 0 \quad (8.30)$$

$$j_{\ell}(kr_0)Y_{\ell m}(\hat{r}_0) = 4\pi \sum_{\ell', m', L} (i)^{\ell' + L - \ell} j_{\ell'}(kr_q)Y_{\ell', m'}(\hat{r}_q)$$

$$\otimes I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m' - m}^*(\hat{R}_{0q}) j_L(kR_{0q}) \quad p = 0 \quad (8.31)$$

$$k_{\ell}^{(1)}(kr_p)Y_{\ell m}(\hat{r}_p) = 4\pi \sum_{\ell', m', L} (-i)^{\ell' + \ell} i_{\ell'}(kr_q)Y_{\ell', m'}(\hat{r}_q)$$

$$\otimes I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m' - m}^*(\hat{R}_{pq}) k_L^{(1)}(kR_{pq}) \quad p \text{ ou } q \neq 0$$
(8.32)

$$k_{\ell}^{(1)}(kr_p)Y_{\ell m}(\hat{r}_p) = 4\pi \sum_{\ell', m', L} (-i)^{\ell' + \ell} k_{\ell}^{(1)}(kr_q)Y_{\ell', m'}(\hat{r}_q)$$

$$\otimes I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m' - m}^*(\hat{R}_{pq}) i_{\ell}(kR_{pq}) \quad p \neq 0, q = 0 \quad (8.33)$$

$$i_{\ell}(kr_0)Y_{\ell m}(\hat{r}_0) = 4\pi \sum_{\ell', m', L} (i)^{\ell' + \ell} i_{\ell}(kr_q)Y_{\ell', m'}(\hat{r}_q)$$

$$\otimes I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m' - m}^*(\hat{R}_{0q}) i_L(kR_{0q}) \quad (8.34)$$

$$I_L(\ell'm'|\ell m) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta Y_{\ell'm'}^*(\theta, \phi) Y_{L,m-m'}(\theta, \phi) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (8.35)$$

são chamadas de "integrais de Gaunt" e elas não são zeros somente sob seguintes condições:

$$|\ell - \ell'| \leq L \leq \ell + \ell' \quad (8.36)$$

$$\ell + \ell' + L = \text{par por paridade} \quad (8.37)$$

Os termos da esquerda das equações (8.29), (8.30), (8.31), (8.32), (8.33) e (8.34) são conhecidos como sólidos harmônicos de Helmholtz.

Redefinindo a equação (8.29) temos:

$$n_\ell(kr_q) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) = \sum_{\ell'm'} j_{\ell'}(kr_q) Y_{\ell'm'}(\hat{r}_q) G_{\ell'm',\ell m}^{qp} \quad (8.38)$$

onde

$$G_{\ell'm',\ell m}^{qp} = 4\pi \sum_L (i)^{\ell'+L-\ell} I_L(\ell'm'|\ell m) Y_{L,m'-m}^*(\hat{R}_{pq}) n_L(kR_{pq}) \quad (8.39)$$

para p ou $q \neq 0$ $E > \bar{V}_{II}$

e

$$G_{\ell'm',\ell m}^{qp} = 4\pi \sum_L I_L(\ell'm'|\ell m) Y_{L,m'-m}^*(\hat{R}_{pq}) k_L(kR_{pq}) \quad (8.40)$$

para p ou $q \neq 0$ $E < \bar{V}_{II}$

Os fatores $G_{\ell'm',\ell m}^{qp}$ nas equações (8.39) e (8.40) são chamados de "fatores de estrutura", ou conhecidos também como Matriz G , que depende da geometria do cristal e da escolha dos eixos coordenados do sistema, pois contêm as informações sobre a localização dos

átomos e dependem também de ϵ .

No caso da esfera p ser a esfera externa, temos

$$\vec{r}_0 = \vec{r}_q + \vec{R}_{0q}$$

A onda espalhada pela esfera externa é dada por:

$$\sum_{\ell m} A_{\ell m}^0 j_{\ell}(kr_0) Y_{\ell m}(\hat{r}_0).$$

Procedendo de uma maneira análoga como no caso anterior, encontramos:

$$j_{\ell}(kr_0) Y_{\ell m}(\hat{r}_0) = \sum_{\ell' m'} j_{\ell'}(kr_q) Y_{\ell' m'}(\hat{r}_q) G_{\ell' m' \ell m}^{q0}, \quad (8.41)$$

onde

$$G_{\ell' m' \ell m}^{q0} = 4\pi \sum_L (i)^{\ell' + L - \ell} I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m' - m}^*(\hat{R}_{0q}) j_L(kR_{0q}) \quad (8.42)$$

para $p = 0$

$$E > \bar{V}_{II}$$

e

$$G_{\ell' m' \ell m}^{q0} = 4\pi \sum_L I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m' - m}^*(\hat{R}_{0p}) i_L(kR_{0p}) \quad (8.43)$$

para $p = 0$

$$E < \bar{V}_{II}$$

Observando as equações (8.42) e (8.43) vemos que a única diferença existente das equações (8.38) e (8.39) encontra-se na substituição de $n_L(k_{\ell pq})$ por $J_L(kR_{0q})$ para o caso $E > \bar{V}_{II}$, e na substituição $k_L(kR_{pq})$ por $i_L(kR_{0p})$ para o caso $E < \bar{V}_{II}$, na matriz G .

Portanto, a onda espalhada pela esfera p , na vizinhança da esfera que, torna-se:

$$\sum_{\ell m \ell' m'} A_{\ell m}^p J_{\ell'}(kr_q) Y_{\ell' m'}(\hat{r}_q) G_{\ell' m' \ell m}^{qp}$$

e a função de onda na região II, próxima à esfera q é:

$$\psi_{II} = A_{\ell m}^q n_{\ell}(kr_q) Y_{\ell m}(\hat{r}_q) + \sum_{\ell m, \ell' m'} \sum_{\substack{p=0 \\ p \neq q}} A_{\ell m}^p j_{\ell'}(kr_q) G_{\ell' m' \ell m}^{qp} \quad (8.44)$$

Tendo obtido a função de onda na região II (equação (8.44)), deve-se agora garantir a continuidade de cada $\psi(r)$ e de sua derivada nas superfícies de todas as esferas. Para satisfazer esta condição de contorno, os coeficientes das expansões são determinados igualando-se as derivadas logarítmicas da função na região II e da função dentro de cada esfera, na superfície da mesma.

A componente linear da função de onda na equação (8.22) será:

$$\psi_{\ell m} = A_{\ell m}^q n_{\ell}(kr_q) + \sum_{\ell' m'} \sum_{p \neq q} j_{\ell'}(kr_q) G_{\ell' m' \ell m}^{qp} A_{\ell' m'}^p \quad (8.45)$$

Mas, dentro da esfera q

$$\psi_{\ell m} = C_{\ell m}^q U_{\ell}^q(rq, \epsilon).$$

Igualando as derivadas logarítmicas, temos:

$$\left. \frac{U_{\ell}^{q'}}{U_{\ell}^q} \right|_{r_q=b_q} = \frac{n_{\ell}' A_{\ell m}^q + \sum_{\ell', m'} \sum_{p \neq q} j_{\ell'} G_{\ell m \ell' m'}^{qp} A_{\ell' m'}^p}{n_{\ell} A_{\ell m}^q + \sum_{\ell', m'} \sum_{p \neq q} j_{\ell'} G_{\ell m \ell' m'}^{qp} A_{\ell' m'}^p} \Big|_{r_q=b_q},$$

ou seja,

$$\frac{[n_{\ell}(kb_q) U_{\ell}^q(bq, \epsilon)]}{[U_{\ell}^q(bq, \epsilon), j_{\ell}(kb_q)]} A_{\ell m}^q = \sum_{\ell', m'} \sum_{\substack{p=0 \\ p \neq q}}^N G_{\ell m \ell' m'}^{qp} A_{\ell' m'}^p \quad (8.46)$$

2º Caso

b) A esfera q é a esfera externa (Fig. 2c):

$$\vec{r}_p = \vec{r}_0 + \vec{R}_{p0}$$

A onda espalhada por uma esfera p é:

$$\sum_{\ell m} A_{\ell m}^p n_{\ell}(kr_p) Y_{\ell m}(\hat{r}_p)$$

Procedendo de maneira análoga, como nos casos anteriores, temos:

$$n_{\ell}(kr_p) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) = 4\pi \sum_{\ell', m', L} (i)^{\ell' + L - \ell} J_{\ell'}(kR_{p0}) Y_{\ell' m'}(\hat{r}_0) \otimes$$

$$\times I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m' - m}^*(\hat{R}_{p0}) n_L(kr_0) \quad (8.47)$$

Fazendo a mudança:

$$\ell' \leftrightarrow L$$

$$m' \rightarrow m - m' ,$$

a equação (8.25) torna-se

$$n_\ell(kr_p) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) = 4\pi \sum_{\ell' m', L} (i)^{\ell' + L - \ell} j_L(kR_{p0}) Y_{L, m - m'}(R_{p0})$$

$$\otimes I_{\ell'}(L m - m' | \ell m) Y_{\ell', -m'}^*(\hat{r}_0) n_{\ell'}(kr_0) \quad (8.48)$$

$$Y_{\ell', -m'}(\hat{r}_0) = (-1)^{m'} Y_{\ell', m'}^*(\hat{r}_0)$$

$$Y_{L, m - m'}^*(\hat{R}_{p0}) = (-1)^{m - m'} Y_{L, m' - m}(\hat{R}_{p0})$$

e das propriedades das integrais de Gaunt tem-se

$$I_{\ell'}(L m - m' | \ell m) = \int d\Omega Y_{L, m - m'}^*(\hat{r}) Y_{\ell', m'}(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{r})$$

$$I_{\ell'}(L m - m' | \ell m) = (-1)^m \int d\Omega Y_{\ell', m'}^* Y_{L, m' - m}(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{r})$$

comparando com:

$$I_L(\ell' m' | \ell m) = \int d\Omega Y_{\ell', m'}^*(\hat{r}) Y_{L, m' - m}(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{r})$$

vem:

$$I_L(L m - m' | \ell m) = (-1)^m I_L(\ell' m' | \ell m)$$

Portanto, temos:

$$n_{\ell}(kr_p)Y_{\ell m}(\hat{r}_p) = 4\pi \sum_{\ell', m', L} (i)^{\ell' - L - \ell} n_{\ell'}(kr_0)Y_{\ell' m'}(\hat{r}_0) \\ \otimes I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m' - m}^*(\hat{R}p_0) j_L(kRp_0) \quad (8.49)$$

ou seja,

$$n_{\ell}(kr_p)Y_{\ell m}(\hat{r}_p) = \sum_{\ell', m'} n_{\ell'}(kr_0)Y_{\ell' m'}(\hat{r}_0)G_{\ell' m' \ell m}^{0p} \quad (8.50)$$

onde

$$G_{\ell' m' \ell m}^{0p} = 4\pi \sum_L (i)^{\ell' + L - \ell} I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m' - m}^*(\hat{R}p_0) j_L(kRp_0) \quad (8.51)$$

Assim, a onda espalhada pela esfera p na vizinhança da esfera externa será:

$$\sum_{\ell m \ell' m'} A_{\ell m}^p n_{\ell'}(kr_0)Y_{\ell' m'}(\hat{r}_0)G_{\ell' m' \ell m}^{0p}$$

e a função de onda na região II, próxima à esfera externa é:

$$\psi_{II} = \sum_m A_{\ell m}^0 j_{\ell}(kr_0)Y_{\ell m}(\hat{r}_0) + \sum_{m \ell' m'} \sum_{\substack{p \\ p \neq 0}} A_{\ell m}^p n_{\ell'}(kr_0)Y_{\ell' m'}(\hat{r}_0) \\ \otimes G_{\ell' m' \ell m}^{0p} \quad (8.52)$$

A componente linear da função de onda na equação (8.52) será:

$$\psi_{\ell m} = A_{\ell m}^0 j_{\ell}(kr_0) + \sum_{\ell' m'} \sum_{\substack{p \\ p \neq 0}} A_{\ell' m'}^p A_{\ell m}^p n_{\ell'}(kr_0) G_{\ell' m' \ell m}^{0p} \quad (8.53)$$

onde na região externa

$$\psi_{\ell m} = C_{\ell m}^0 U_{\ell}^0(r_0, \varepsilon)$$

Igualando as derivadas logarítmicas, temos:

$$\frac{[j_{\ell}(kb_0), U_{\ell}^0(b_0, \varepsilon)]}{[U_{\ell}^0(b_0, \varepsilon), n_{\ell}(kb_0)]} A_{\ell m}^0 = \sum_{\ell', m'} G_{\ell m \ell' m'}^{0p} A_{\ell' m'}^p, \quad E > V_{II} \quad (8.54)$$

e

$$\frac{[i_{\ell}(kb_0), U_{\ell}^0(b_0, \varepsilon)]}{[U_{\ell}^0(b_0, \varepsilon), k_{\ell}^{(1)}(kb_0)]} A_{\ell m}^0 = \sum_{\ell', m'} \sum_{p \neq 0} G_{\ell m \ell' m'}^{0p} A_{\ell' m'}^p, \quad E < V_{II} \quad (8.55)$$

Definindo agora

$$t_{\ell m}^0 = \frac{[U_{\ell}^0(b_0, \varepsilon), n_{\ell}(kb_0)]}{[j_{\ell}(kb_0), U_{\ell}^0(b_0, \varepsilon)]} \quad \begin{array}{l} q = 0 \\ \varepsilon > V_{II} \end{array} \quad (8.56)$$

$$t_{\ell m}^q = \frac{[U_{\ell}^q(bq, \varepsilon), j_{\ell}(kbq)]}{[n_{\ell}(kbq), U_{\ell}^q(bq, \varepsilon)]} \quad \begin{array}{l} q \neq 0 \\ \varepsilon > V_{II} \end{array} \quad (8.57)$$

$$g_{\ell m}^0 = \frac{[U_{\ell}^0(b_0, \varepsilon), k_{\ell}^{(1)}(kb_0)]}{[i_{\ell}(kb_0), U_{\ell}^0(b_0, \varepsilon)]} \quad \begin{array}{l} q = 0 \\ \varepsilon < V_{II} \end{array} \quad (8.58)$$

$$g_{\ell m}^q = \frac{[U_{\ell}^q(bq, \varepsilon), i_{\ell}(kbq)]}{[k_{\ell}^{(1)}(kbq), U_{\ell}^q(bq, \varepsilon)]} \quad \begin{array}{l} q \neq 0 \\ \varepsilon < V_{II} \end{array} \quad (8.59)$$

Portanto, podemos reescrever as equações (8.46), (8.54) e (8.55) da seguinte maneira:

$$t_{q \ell m}^{-1} A_{\ell m}^q = \sum_{\ell', m'} \sum_p G_{\ell m \ell' m'}^{qp} A_{\ell' m'}^p, \quad \varepsilon > V_{II} \quad (8.60)$$

$$t_{0\ell m}^{-1} A_{\ell m}^0 = \sum_{\ell', m'} \sum_{\substack{p \\ p \neq 0}} G_{\ell m \ell', m'}^{0p} A_{\ell', m'}^p, \quad \epsilon > \bar{V}_{II} \quad (8.61)$$

$$\&_{q\ell m}^{-1} A_{\ell m}^q = \sum_{\ell', m'} \sum_p G_{\ell m \ell', m'}^{0p} A_{\ell', m'}^p, \quad \epsilon < \bar{V}_{II} \quad (8.62)$$

$$\&_{0\ell m}^{-1} A_{\ell m}^0 = \sum_{\ell', m'} \sum_{\substack{p \\ p \neq 0}} G_{\ell m \ell', m'}^{0p} A_{\ell', m'}^p, \quad \epsilon < \bar{V}_{II} \quad (8.63)$$

Reunindo as expressões acima, obtém-se a equação secular do problema, isto é,

Para $\epsilon > \bar{V}_{II}$:

$$\sum_{\ell', m', p} [t_{q\ell m}^{-1} \delta_{pq} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} - (1 - \delta_{pq}) G_{\ell m \ell', m'}^{qp}] A_{\ell', m'}^p = 0, \quad (8.64)$$

onde

$$G_{\ell m \ell', m'}^{qp} = 4\pi \sum_L (i)^{\ell' + L - \ell} I_L(\ell', m' | \ell m) Y_{L, m' - m}(\hat{R}_{pq}) n_L(kR_{pq})$$

para p ou $q \neq 0$ (esferas atômicas)

e

$$G_{\ell m \ell', m'}^{qp} = 4\pi \sum_L (i)^{\ell' + L - \ell} I_L(\ell', m' | \ell m) Y_{L, m' - m}(\hat{R}_{pq}) J_L(kR_{pq})$$

para p ou $q = 0$ (esferas externas)

Para $\epsilon < \bar{V}_{II}$:

$$\sum_{\ell', m', p} [\&_{q\ell m}^{-1} \delta_{pq} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} - (1 - \delta_{pq}) F_{\ell m \ell', m'}^{qp}] B_{\ell', m'}^p = 0 \quad (8.65)$$

onde

$$F_{\ell m \ell' m'}^{pq} = 4\pi \sum_L I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m' - m}(\hat{R}_{pq}) k_L^{(1)}(k R_{pq})$$

para p ou $q = 0$ (esfera externa)

e

$$F_{\ell m \ell' m'}^{pq} = 4\pi \sum_L I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m' - m}^*(\hat{R}_{0p}) i_L(k R_{0p})$$

para p ou $q \neq 0$ (esferas atômicas)

e

$$B_{\ell' m}^p = i^{\ell+1} A_{\ell m}^p$$

$$B_{\ell m}^0 = i^{\ell} A_{\ell m}^0$$

As equações seculares (8.64) e (8.65) têm solução não trivial quando o determinante secular for nulo, ou seja:

$$\det[t_{q\ell m}^{-1} \delta_{pq} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} - (1 - \delta_{pq}) G_{\ell m \ell' m'}^{qp}] = 0 \quad \text{para } \epsilon > \bar{V}_{II} \quad (8.66)$$

e

$$\det[\&_{q\ell m}^{-1} \delta_{pq} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} - (1 - \delta_{pq}) F_{\ell m \ell' m'}^{qp}] = 0 \quad \text{para } \epsilon < \bar{V}_{II} \quad (8.67)$$

Note que as matrizes G e F devem ser hermitianas, ou seja,

$$G_{\ell m \ell' m'}^{pq} = G_{\ell' m' \ell m}^{qp*},$$

e a matriz t e $\&$ dependem dos autovalores da energia ϵ .

As equações (8.66) e (8.67) constituem-se em equação fun

damental do Método de Espalhamento Múltiplo. O procedimento usa do para resolver os determinantes seculares (8.66) e (8.67) consistem em atribuir-se um valor para a energia ϵ , com o qual se integra numericamente a equação radial (equação (8.5)) nas regiões I e III. Obtém-se assim as funções radiais nestas regiões, com as quais se calculam $t_{q\ell m}$ e $\delta_{q\ell m}$.

Este procedimento é repetido para vários valores de ϵ , dentro de uma faixa de energia compatível. Os valores de ϵ que anulam os determinantes seculares são os níveis de energias do problema. Os fatores $t_{q\ell m}$ e $\delta_{q\ell m}$, $G_{m\ell'm'}^{pq}$ e $F_{\ell m\ell'm'}^{qp}$ correspondentes são inseridos nas equações seculares, encontrando-se assim as funções de onda.

Obtidos os conjuntos de spin-orbitais, estes são usados para calcular um novo $V(\vec{r})$. Feitas as médias necessárias para obtenção do potencial nas diferentes regiões do "muffin-tin", todo o processo é repetido até que o potencial seja autoconsistente.

Na prática, o potencial de partida pode ser obtido pela superposição em cada ponto das densidades de carga obtidas por cálculos Hartree-Fock para os diferentes átomos da molécula.

O tamanho do determinante secular é determinado pelo número de átomos na molécula e pelo número de componentes de momento angular (ℓ, m) necessários para se obter a convergência nas energias. O determinante secular pode ser reduzido a determinantes seculares menores através da incorporação da Teoria de Grupos, o que é muito vantajoso em casos de moléculas de alta simetria.

Cada fator das equações (8.56) a (8.59) mede a amplitude relativa de espalhamento da ℓ -ésima onda parcial de energia para o potencial truncado $V_0(\vec{r}_p)$ associado ao átomo p da molécula.

Para o nosso modelo eles constituem uma transição atômica ou matrizes t .

Adicionando e subtraindo a mesma quantidade $(-1)^{\ell+1} k_{\ell}^{(1)}(kbq)/i_{\ell}(kbq)$ com respeito a cada elemento diagonal da matriz secular na equação (8.64) chegamos à segunda forma das equações seculares:

$$\sum_{\ell', m', p} [J_{q\ell m}^{-1}(\epsilon)]^{-1} \delta_{pq} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} - (1 - \delta_{pq}) G_{\ell m, \ell' m'}^{qp}(\vec{R}_{pq}; b_p; \epsilon)] A_{\ell' m'}^p = 0 \quad (8.68)$$

As novas componentes aparecendo na equação (8.68) são definidas por :

$$G_{\ell m, \ell' m'}^{qp}(\vec{R}_{pq}; b_p; \epsilon) = G_{\ell m, \ell' m'}^{qp}(\vec{R}_{pq}; \epsilon) + (-1)^{\ell+1} k \delta_{pq} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} + k_{\ell}^{(1)}(kbp)/i_{\ell}(kbp)$$

e

$$[J_{q\ell m}(\epsilon)]^{-1} = + (-1)^{\ell+1} k k_{\ell}^{(1)}(kbp)/i_{\ell}(kbp) + t_{q\ell m}^{-1} \quad (8.69)$$

A quantidade na qual adicionamos e subtraímos é a "parte diagonal" ($q=p$) da função de Green. Portanto, a equação (8.69) representa o elemento de matriz da função de Green completa na representação momentum angular. Agora não é mais puramente um fator de estrutura pois depende também do raio da esfera p -ésimo. Este raio é relacionado à escolha de potencial como na estrutura molecular. A equação (8.68) pode ser resolvida e assim chegamos à equação:

$$J_{q\ell m}(\epsilon) = b_p^2 [i_{\ell}(kbp)]^2 \{ [U_{\ell}'(bp, \epsilon)] - [i_{\ell}'(kbp)/i_{\ell}(kbp)] \} \quad (8.70)$$

As equações seculares escritas na eq. (8.68) não tem uma vantagem real sobre aquelas da equação (8.64) desde que o nosso interesse seja o cálculo, exceto para o fato que as primeiras derivadas de k_ℓ (kbp) não sejam requeridas na equação anterior. Entretanto, do ponto de vista teórico, elas são muito interessantes. Por exemplo, podemos mostrar que as quantidades nas eqs. (8.70) são essencialmente matrizes de "transição modificada" ou matrizes de "reação modificada" do potencial. Independentemente Lloyd e Slater definiram as quantidades muito semelhantes à equação (8.70) como pseudopotenciais nas aplicações de estado sólido.

Os zeros de determinantes nas eqs. (8.64) e (8.66) correspondem aos autoestados monoelétrônicos da molécula. Desde que a energia ϵ é um parâmetro que aparece em todos os elementos de determinantis, o último deve ser calculado sobre a faixa de energia ligado a cada autovalor e os determinantes interpolados aos zeros. Todos os elementos determinantis são facilmente calculados como função de ℓ , m , e ϵ . Os vetores interatômicos \vec{R}_{pq} e os raios p das esferas são também parâmetros que aparecem no problema secular. Suas escolhas em aplicação particular podem ser baseadas nas observações experimentais e permanecem fixas, ou eles podem ser usados como parâmetros ajustáveis. A técnica Noumerov é um método eficiente e preciso na integração da equação radial (8.5). Podemos partir com uma função de onda de teste consistindo os termos independentes até que um aumento no tamanho do determinante não produza mais mudanças no autovalor. A simetria molecular pode ser utilizada com a finalidade de fatorizar parcialmente os determinantes. Para autofunção de uma dada simetria, tanto estados excitados como estados de energia mais bai-

xos serão obtidos do mesmo determinante básico.

O tempo de convergência de métodos semelhantes nas aplicações de estado sólido demonstrou extremamente rápido, bastando apenas duas ou três ondas parciais para uma precisão de $\pm 0,002$ Ry para estados próximos de zero energia. Para estados ligados de energias negativas, são os primeiros excitados com energia absoluta e mais baixa, que convergiriam mais rapidamente. Este é um importante contraste com outras técnicas moleculares, onde os estados de energias mais baixas são os mais precisos.

De acordo com a equação (8.64), os coeficientes $A_{\ell m}^p$ das equações seculares contêm o fator $b_p^2 [i_\ell(kb_p), U_\ell(\epsilon, b_p)]$. O parêntesis também aparece no denominador da quantidade $[t_{\ell m}^q(\epsilon)]^{-1}$ (ver equações (8.57) e (8.64)). Portanto, seus zeros podem fazer $[t_{\ell m}^q(\epsilon)]^{-1}$ muito grande e fazer os coeficientes $A_{\ell m}^p$ identicamente zero. O significado destes zeros pode ser melhor entendido se escrevermos o fator como

$$b_p^2 [i_\ell(kb_q), U_\ell(\epsilon, b_q)] = b_p^2 U_\ell(\epsilon, b_q) i_\ell(kb_q) \{ [U'_\ell(\epsilon, b_q)/U_\ell(\epsilon, b_q)] - [i'_\ell(kb_q)/i_\ell(kb_q)] \} \quad (8.71)$$

Desta forma ela apresenta uma grande semelhança à equação (8.70). De fato, se requeremos a função radial a sendo contínua com a função de Bessel na esfera do raio b_p , a equação (8.71) se reduz à equação (8.70). Zeros em qualquer fator implica a continuidade de derivadas logarítmicas de funções radiais e de funções de Bessel no raio da esfera.

9 - ANÁLISE DO MÉTODO DE CÁLCULO DO PONTO DE VISTA DO MODELO DE ESPALHAMENTO

É possível definir o problema secular molecular para energias positivas. Neste caso, os argumentos de funções Bessel e Hankel esféricas aparecendo nas equações (8.24) e (8.25) são reais.

$$\text{Equações (8.24a) : } \psi_{II}^i(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} B_{\ell m}^{\alpha} j_{\ell}(ikr_{\alpha}) Y_{\ell m}(\hat{r}_{\alpha})$$

$$(8.24b) : \psi_{II}^s(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} A_{\ell m}^{\alpha} h_{\ell}^{(1)}(ikr_{\alpha}) Y_{\ell m}(\hat{r}_{\alpha})$$

O comportamento assintótico de $j_{\ell}(kr)$ e $h_{\ell}^{(1)}(kr)$ é

$$\cos[kr - \frac{1}{2}(\ell+1)\pi]/kr$$

e

$$\frac{\exp\{i[kr - \frac{1}{2}(\ell+1)\pi]\}}{kr},$$

respectivamente. Este comportamento oscilatório nas grandes distâncias é próprio para "espalhamento verdadeiro" ou estados contínuos, mas não para estados ligados. Portanto, estados ligados de energia positiva que são frequentemente achados quando conjuntos de bases finitos do tipo LCAO são usados não seriam encontrados neste método. Entretanto, certos "níveis de ligação virtual" e "estados de ressonância" poderão possivelmente surgir.

Vamos considerar primeiro a natureza das equações seculares para energias positivas.

A função de Green apropriada será

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = -\left(\frac{1}{4\pi}\right) [\cos k|\vec{r}-\vec{r}'| / |\vec{r}-\vec{r}'|] \quad k = \sqrt{E}; E > 0 \quad (9.1)$$

As componentes de elementos de matrizes assumem portanto novas formas

$$G_{\ell m; \ell' m'}(\vec{R}_{\alpha\beta}; E) = (1 - \delta_{\alpha\beta}) 4\pi k i^{\ell' - \ell} \sum_L i^L I_L(\ell m; \ell' m') n_L(kR_{\alpha\beta}) Y_{L, m-m'}^*(R_{\alpha\beta}) \quad (9.2)$$

$$G_{\ell m; \ell' m'}(\vec{R}_{\alpha\beta}; b_\beta; E) = G_{\ell m; \ell' m'}^{\alpha\beta}(\vec{R}_{\alpha\beta}; E) + k \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \delta_{\alpha\beta} n_L(kb_\beta) / j_\ell(kb_\beta) \quad (9.3)$$

$$t_\ell^\beta(E) \equiv K_\ell^\beta(E) = k^{-1} [R_\ell(E, b_\beta), j_\ell(kb_\beta)] / [R_\ell(E, b_\beta), n_\ell(kb_\beta)] \quad (9.4)$$

$$T_\ell^\beta(E) \equiv b_\beta^2 [j_\ell(kb_\beta)]^2 \{ [R'_\ell(E, b_\beta) / R_\ell(E, b_\beta)] - [j'_\ell(kb_\beta) / j_\ell(kb_\beta)] \} \quad (9.5)$$

Pode ser facilmente provado que as equações (9.2) e (9.3) são hermitianos, isto é,

$$G_{\ell m; \ell' m'}^{\alpha\beta}(\vec{R}_{\alpha\beta}; E) = G_{\ell' m'; \ell m}^{\beta\alpha}(\vec{R}_{\beta\alpha}, E) \quad (9.6)$$

$$G_{\ell m; \ell' m'}^{\alpha \beta}(\vec{R}_{\alpha \beta}; b_{\beta}; E) = G_{\ell' m'; \ell m}^{\beta \alpha *}(\vec{R}_{\beta \alpha}; b_{\alpha}; E) \quad (9.7)$$

Já que estamos trabalhando com energias positivas, as quantidades (9.4) e (9.5) podem ser relacionadas ao "deslocamento de fase" $n_{\ell}^{\beta}(E)$ de ℓ -ésima onda parcial E que ocorre quando a onda incidente é espalhada pelo potencial truncado do átomo β . A matriz K (9.4) pode ser escrita como:

$$K_{\ell}^{\beta}(E) = -k^{-1} \tan n_{\ell}^{\beta}(E) \quad (9.8)$$

com a definição usual da matriz do espalhamento,

$$S = \exp(2in_{\ell}) \quad , \quad (9.9)$$

É fácil ver que (9.8) pode ser escrita na forma

$$K_{\ell}^{\beta}(E) = -ik^{-1} [1 - S_{\ell}^{\beta}(E)] / [1 + S_{\ell}^{\beta}(E)] \quad (9.10)$$

Esta é a definição da matriz da reação. A matriz de transição é definida por:

$$\begin{aligned} t_{\ell}^{\beta}(E) &= -\frac{1}{2} ik^{-1} [1 - S_{\ell}^{\beta}(E)] \\ &= -k^{-1} \sin n_{\ell}^{\beta}(E) \exp[in_{\ell}^{\beta}(E)] \quad , \end{aligned} \quad (9.11)$$

o que em termos de nossas quantidades calculadas seria:

$$t_{\ell}^{\beta}(E) = -ik^{-1} [R_{\ell}(E, b_{\beta}), j_{\ell}(kb_{\beta})] / [R_{\ell}(E, b_{\beta}), h_{\ell}^{(1)}(kb_{\beta})] \quad (9.12)$$

A função de Hankel esférica e não a função Neumann aparecem nesta fórmula. Portanto, as matrizes t são parcialmente complexas para energias positivas. Escolhendo as funções de Green nesta forma particular, temos certeza do aparecimento de matrizes K ou t no problema secular. A matriz K ou matriz de reação é atualmente a quantidade própria para usar nos problemas de estado estacionário porque é real para energias positivas.

É possível, para níveis ligados de tipo atômico aparecer como singularidades na matriz t (), já que para energias negativas podemos escrever

$$E < 0 \quad ; \quad t_{\ell}^{\beta}(E) = -\frac{1}{2} k^{-1} [1 - S_t^{\beta}(E)] \quad . \quad (9.13)$$

Tais singularidades corresponderão aos zeros no inverso $[t_{\ell}^{\beta}(E)]^{-1}$. O zero no determinante pode ficar tão perto na energia do zero de uma matriz particular $[t_{\ell}^{\beta}(E)]^{-1}$. No entanto, embora o autoestado molecular ligado formalmente exista, sua origem é do tipo atômico. A função de onda molecular terá um máximo na vizinhança de β -ésimo átomo da molécula.

A expressão (9.10) pode ser considerada do tipo da matriz de reação modificada, já que pode ser obtida da fórmula

$$[T_{\ell}^{\beta}(E)]^{-1} = [K_t^{\beta}(E)]^{-1} - \frac{i_k h_{\ell}^{(1)}(kb_{\beta})}{j_{\ell}(kb_{\beta})} \quad , \quad (9.14)$$

tal que representa a matriz de transição modificada. Comentários semelhantes podem ser feitos em torno desta quantidade no caso de energias negativas.

Como no caso de energias negativas é possível para o fator $[R_\ell(E, b_\beta), j_\ell(kb_\beta)]$, aparecer nas equações (9.4) e (9.5), indo por zero. Pela equação (9.8), isto implica num deslocamento de fase $n_\ell^\beta(E) = 0$, e corresponde ao comportamento livre de um elétron na vizinhança do núcleo. Estes são autoestados impróprios da molécula. Entretanto, um tipo muito específico de "estado ligado virtual" é possível. Se a fase de deslocamento $n_\ell^\beta(E) = (n + \frac{1}{2})\pi$, então de acordo com (9.8) a matriz de reação $k_\ell^\beta(E)$ é singular. Sua inversa, que aparece no determinante secular, tende a zero. Este comportamento é muito semelhante àquele descrito acima para a matriz t quando é singular para o átomo com estados ligados de energia negativa. Os estados no caso atual são impróprios pois eles têm o comportamento assintótico de estados de espalhamento. Estas ressonâncias deverão aparecer a energias um pouco acima do nível zero.

9.1 O modelo de espalhamento múltiplo X_α e o modelo pseudo-potencial

Nesta seção mostra-se como as expressões usadas para construir um modelo pseudopotencial de autoestados moleculares são similares às expressões para J_{qlm} (8.70) obtida no Modelo de Espalhamento Múltiplo X_α 4. Um pseudopotencial pode ser definido como uma quantidade introduzida na equação de Schrödinger com a finalidade de substituir um problema particular de contorno por outra. A equação de Schrödinger para potencial zero é uma equação de onda comum que pode ser escrita como:

$$r_\alpha > b_\alpha: \psi(r) = \psi(\vec{r}_\alpha + \vec{R}_\alpha) =$$

$$\sum_{\beta=1}^N \int_{r'_\beta=b_\beta} [G_0(\vec{r}_\alpha, \vec{r}'_\beta) \nabla' \psi(\vec{r}'_\beta + \vec{R}_\beta) - \psi(\vec{r}'_\beta + \vec{R}_\beta) \nabla' G_0(\vec{r}_\alpha, \vec{r}'_\beta)] \cdot \vec{n}_\beta ds'_\beta$$

(9.1.1)

Esta é a equação das ondas espalhadas para um sistema de N esferas, onde os vetores \vec{R}_β localizam os átomos na molécula e os vetores \vec{r}_β são definidos por $\vec{r}_\beta = \vec{r} - \vec{R}_\beta$. A quantidade $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ é a função de Green para partícula única no espaço livre. Para cada esfera a solução satisfaz à equação de Schrödinger para o potencial $V_0(r_\alpha)$ onde

$$\left\{ \begin{array}{ll} V_r = V_0(r_\alpha) & ; \quad r_\alpha \leq b_\alpha \\ = 0 & ; \quad r_\alpha > b_\alpha \end{array} \right.$$

Como originalmente apontado por Slater, podemos substituir este problema por outro em que a equação de onda comum é satisfeita através de todo espaço, exceto na superfície de cada esfera. Portanto, presumimos um pseudopotencial da forma

$$V_{\ell}(E, \vec{r}_{\beta}) = \{ [R'_{\ell}(E, b_{\beta})/R_{\ell}(E, b_{\beta})] - [i'_{\ell}(kb_{\beta})/i_{\ell}(kb_{\beta})] \} \delta(r_{\beta} - b_{\beta}) \quad (9.1.2)$$

O pseudopotencial é dependente de ℓ e E , isto é, ele atua somente na componente onda-parcial de ordem ℓ e de energia E . É relacionada à quantidade $J_{q\ell m}(E)$ eq. (8.70) através da fórmula⁴:

$$V_{\ell}(E, r_{\beta}) = [i_{\ell}(kb_{\beta})b_{\beta}]^{-2} J_{q\ell m}(E) \delta(r_{\beta} - b_{\beta}) \quad (9.1.3)$$

Foi dado anteriormente que a função de onda regular na origem da esfera α -ésima é representada pela equação

$$r_{\alpha} > b_{\alpha} : \psi_{II}^i(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} B_{\ell m}^{\alpha} J_{\ell}(ikr_{\alpha}) Y_{\ell m}(\vec{r}_{\alpha}) \quad (9.1.4)$$

Esta equação define a parte homogênea do problema, é válida dentro e fora da esfera. A parte não homogênea do problema é introduzida pelo pseudopotencial (9.1.2) localizado na superfície de cada esfera. Entretanto, eles podem gerar o "volume de perturbação", $V(r)$, na forma de superposição de função delta, localizado estrategicamente por todo o espaço molecular. Portanto, a solução particular satisfará à equação integral de Schrödinger,

$$\psi_p(\vec{r}) = \int G_0(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (9.1.5)$$

o qual para a função de onda da eq. (9.1.4) torna-se

$$\psi_P(\vec{r}) = \sum_{\beta=1}^N \sum_{\ell,m} B_{\ell m}^{\beta} \int G_0(\vec{r}_{\beta}, \vec{r}'_{\beta}) V_{\ell}(E, \vec{r}'_{\beta}) i_{\ell}(ikr'_{\beta}) Y_{\ell m}(\vec{r}'_{\beta}) d\vec{r}'_{\beta} \quad (9.1.6)$$

As integrais na Eq. (9.1.6) são adjacentes sobre as células atômicas, cada uma contendo uma esfera de raio b . Substituindo as expansões de Neumann para a função de Green na Eq. (9.1.6), integrando sobre as coordenadas da fonte, e usando a propriedade da integral da função delta, achamos as seguintes funções de onda:

$$r_{\alpha} > b_{\alpha} : \psi_P(r) = -k \sum_{\beta=1}^N b_{\beta}^2 \sum_{\ell,m} i^{3\ell} B_{\ell m}^{\beta} \{ [R'_{\ell}(E, b_{\beta}) / R_{\ell}(E, b_{\beta})] - [i'_{\ell}(kb_{\beta}) / i_{\ell}(kb_{\beta})] \} i_{\ell}^2(kb_{\beta}) k_{\ell}^{(1)}(kr_{\beta}) Y_{\ell m}(\vec{r}_{\beta}) \quad (9.1.7)$$

$$r_{\alpha} < b_{\alpha} : \psi_P(\vec{r}) = 0 \quad (9.1.8)$$

Entretanto, através da definição:

$$[A(x), B(x)] = A(x) [dB(x)/dx] - B(x) [dA(x)/dx] \quad ,$$

levamos a equação (9.1.7) a forma

$$r_{\alpha} > b_{\alpha} : \psi_P(r) = -k \sum_{\beta=1}^N b_{\beta}^2 \sum_{\ell,m} i^{3\ell} B_{\ell m}^{\beta} [i_{\ell}(kb_{\beta}) R_{\ell}(E, b_{\beta})] [i_{\ell}(kb_{\beta}) / R_{\ell}(E, b_{\beta})] k_{\ell}^{(1)}(kr_{\beta}) Y_{\ell m}(\vec{r}_{\beta}) \quad (9.1.9)$$

Agora, se exigimos que a solução regular da função de onda, funções esféricas modificadas de Bessel,

$$\psi_C(r) = \sum_{\ell,m} (i^{\ell})^{\ell} B_{\ell m}^{\beta} i_{\ell}(kr_{\beta}) Y_{\ell m}(\vec{r}_{\beta}) \quad , \quad (9.1.10)$$

sejam contínuas com a expansão de onda parcial,

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} C_{\ell m}^{\beta} R_{\ell}(E, \vec{r}_{\beta}) Y_{\ell m}(\vec{r}_{\beta}) \quad (9.1.11)$$

em cada esfera de raio b_{β} , podemos escrever

$$B_{\ell m}^{\beta} = (i^{-\ell})^{\ell} C_{\ell m}^{\beta} R_{\ell}(E, b_{\beta}) / i_{\ell}(kb_{\beta}) \quad (9.1.12)$$

Substituído a equação (9.1.12) na equação (9.1.9), produz-se a função de onda fora das esferas,

$$r_{\alpha} > b_{\alpha} : \psi_p(\vec{r}) = -k \sum_{\ell=1}^N b_{\beta}^2 \sum_{\ell, m} (-1)^{\ell} C_{\ell m}^{\beta} [i_{\ell}(kb_{\beta}) R_{\ell}(E, b_{\beta})] k_{\ell}^{(1)}(kr_{\beta}) Y_{\ell m}(\vec{r}_{\beta}) \quad (9.1.13)$$

Esta é uma solução particular para o modelo de pseudopotencial, que está de acordo exatamente com a equação para solução de "onda espalhada" fora das esferas. As funções de onda dentro das esferas, entretanto, são soluções regulares (Eq. (9.1.10)) da equação de onda comum. As soluções particulares (Eq. (9.1.8)) são identicamente nulas aqui. Pela substituição da Eq. (9.1.12) na equação (9.1.10), podemos também escrever a função de onda dentro de cada esfera,

$$r_{\alpha} < b_{\alpha} : \psi_c(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} C_{\ell m}^{\alpha} [R_{\ell}(E, b_{\alpha}) / i_{\ell}(kb_{\alpha})] i_{\ell}(kr_{\alpha}) Y_{\ell m}(\vec{r}_{\alpha}) \quad (9.1.14)$$

Portanto, as soluções dentro das esferas não são as formas apropriadas para a equação de Schrödinger atual. Os dois estão de acor

do somente nos raios das esferas.

O pseudopotencial conduz às funções de ondas apropriadas fora das esferas e ocorre para os mesmos valores de energia determinados pelo modelo de espalhamento, portanto, o problema de autovalor completo descrito pelas equações seculares originais é conservado⁴.

10 - SIMETRIA E O MODELO DE ESPALHAMENTO MULTIPLO X_α

O efeito da operação de simetria R numa função $f(r)$ é descrito por um operador P_R , com $P_R f(\vec{r}) \equiv f(R^{-1}\vec{r})$. As funções de bases $f_\lambda^{(j)}$ para representações irredutíveis $\Gamma^{(j)}$ do grupo de simetria tem as propriedades de transformação^{162,173}

$$P_R f_\lambda^{(j)} = \sum_{\lambda'} \Gamma_{\lambda'\lambda}^{(j)}(R) f_{\lambda'}^{(j)} \quad (10.1)$$

As autofunções correspondentes a um dado autovalor de Hamiltoniana campo autoconsistente X_α forma uma base para algumas representações irredutíveis do grupo de simetria. Este fato, entretanto, não foi considerado nas expansões das funções de onda $\psi_I(r)$ e $\psi_{II}(r)$ discutidos no Capítulo 8.

Usando a notação de Diamond¹⁶² temos

$$\psi_I(r) = \sum_{\alpha \ell m} C_{\ell m}^\alpha \phi_{\ell m}^\alpha(r)$$

$$\psi_{II}(r) = \sum_{\alpha \ell m} A_{\ell m}^\alpha X_{\ell m}^\alpha(r)$$

$$\phi_{\ell m}^\alpha(r) \equiv R_\ell^\alpha(E, r_\alpha) Y_{\ell m}(r_\alpha) \theta(b_\alpha - r_\alpha) \quad (10.2)$$

$$X_{\ell m}^\alpha(r) = k_\ell^{(1)}(kr_\alpha) Y_{\ell m}(r_\alpha)$$

$$\theta(x) = 0 \quad \text{para } x \leq 0$$

$$\theta(x) = 1 \quad \text{para } x > 0$$

A função seleciona as esferas atômicas contendo r .

Considerando as propriedades de transformação de funções $\phi_{\ell m}^{\alpha}$, temos

$$\begin{aligned} P_R \phi_{\ell m}^{\alpha}(r) &= R_{\ell}^{\alpha}(E, |R^{-1}r - R_{\alpha}|) Y_{\ell m}(R^{-1}r - R_{\alpha}) \theta(b_{\alpha} - |R^{-1}r - R_{\alpha}|) = \\ &= R_{\ell}^{\alpha}(E, |r - RR_{\alpha}|) Y_{\ell m}[R^{-1}(r - RR_{\alpha})] \theta(b_{\alpha} - |r - RR_{\alpha}|) \quad , \quad (10.3) \end{aligned}$$

onde R é uma transformação ortogonal.

Agora a molécula como um todo não é alterada pela operação R ; portanto, o átomo α deve ser movido numa posição originalmente ocupada por algum átomo β equivalente, isto é, $RR_{\alpha} = R_{\beta}$. Também, para uma molécula consistindo apenas de átomos equivalentes, as funções radiais R_{ℓ}^{α} e o raio da esfera b_{α} são atualmente independentes de α . Portanto, podemos escrever:

$$P_R \phi_{\ell m}^{\alpha}(r) = R_{\ell}^{\beta}(E, r_{\beta}) Y_{\ell m}(R^{-1}r_{\beta}) \theta(b_{\beta} - r_{\beta}) \quad , \quad (10.4)$$

$$P_R Y_{\ell m}(r) = Y_{\ell m}(R^{-1}r) = \sum_{m'} D_{m'm}^{(\ell)}(R) Y_{\ell m'}(r) \quad , \quad (10.5)$$

onde as matrizes $D^{(\ell)}(R)$ podem ser explicitamente determinadas⁷. Considerando (10.2), (10.4) e (10.5) vemos que:

$$\begin{aligned} P_R \phi_{\ell m}^{\alpha} &= \sum_{m'} D_{m'm}^{(\ell)}(R) \phi_{\ell m'}^{\beta} \\ &\equiv \sum_{\ell' m'} a_{m'm}^{(\ell)\alpha'\alpha}(R) \phi_{\ell' m'}^{\alpha'} \quad , \quad (10.6) \end{aligned}$$

Por argumentos similares pode-se escrever uma equação completa - mente análoga para as funções $\chi_{\ell m}^{\alpha}$.

De acordo com a equação (10.6) as funções $\phi_{\ell m}^{\alpha}$ (ℓ fixo) forma uma base para a representação $d^{(\ell)}$ do grupo de simetria. Se $d^{(\ell)}$ é redutível, podemos escrever simbolicamente

$$d^{(\ell)} = \sum_j n_{\ell}^{(j)} \Gamma^{(j)} \quad , \quad (10.7)$$

onde $n_{\ell}^{(j)}$ é o número de vezes que a representação irreduzível $\Gamma^{(j)}$ aparece em $d^{(\ell)}$.

Precisamos construir funções de bases para $\Gamma^{(j)}$ das funções $\phi_{\ell m}^{\alpha}$ (ℓ fixo). Aplicando o operador de projeção

$$P_{\lambda\lambda}^{(j)} = C_j \sum_R \Gamma_{\lambda\lambda}^{(j)}(R) * P_R \quad (10.8)$$

para cada $\phi_{\ell m}^{\alpha}$ é simples mostrar que pode-se obter desta maneira $n_{\ell}^{(j)}$ funções independentes cada qual se transformando de acordo com a λ -ésima coluna da representação irreduzível $\Gamma^{(j)}$. Das equações (10.6) e (10.8) segue-se que estas funções podem ser escritas na forma:

$$\bar{\phi}_{\ell n \lambda}^{(j)} = \sum_{\alpha m} S_{\ell n \lambda m}^{j \alpha} \phi_{\ell m}^{\alpha} \quad , \quad n = 1, 2, \dots, n_{\ell}^{(j)} \quad (10.9)$$

Os elementos da matriz S são facilmente calculados a partir das matrizes conhecidas $d^{(\ell)}$ e $\Gamma^{(j)}$. Também, seguindo os mesmos passos, pode-se construir funções de bases similares de $\chi_{\ell m}^{\alpha}$:

$$\bar{\chi}_{\ell n \lambda}^{(j)} = \sum_{\alpha m} S_{\ell n \lambda m}^{j \alpha} \chi_{\ell m}^{\alpha} \quad , \quad n = 1, 2, \dots, n_{\ell}^{(j)} \quad (10.10)$$

Também observamos que

$$\sum_{\alpha m} s_{\ell n \lambda m}^{j\alpha} s_{\ell n' \lambda m}^{j\alpha} = \delta_{nn'} \quad (10.11)$$

Cada autovalor correspondente à representação irredutível $\Gamma^{(j)}$ tem degenerescência igual a $\dim(j)$, a dimensão de $\Gamma^{(j)}$ e as autofunções degeneradas associadas $\bar{\psi}_{\lambda}^{(j)}$, $\lambda = 1, 2, \dots, \dim(j)$, se transformam como na equação (10.1).

Na região II expandimos $\bar{\psi}_{\lambda}^{(j)}$ em termos de funções $\bar{\chi}_{\ell n \lambda}^{(j)}$:

$$\bar{\psi}_{II\lambda}^{(j)} = \sum_{\ell n} \bar{A}_{\ell n \lambda}^{(j)} \bar{\chi}_{\ell n \lambda}^{(j)} \quad (10.12)$$

Devido à degenerescência de $\bar{\psi}_{\lambda}^{(j)}$ é suficiente considerar a única λ . Com o auxílio da equação (10.10) a equação (10.12) pode ser escrita na forma:

$$\begin{aligned} \bar{\psi}_{II}(r) &= \sum_{\ell n} \bar{A}_{\ell n} \left[\sum_{\alpha m} s_{\ell n m}^{\alpha} \chi_{\ell m}^{\alpha}(r) \right] \\ &= \sum_{\alpha \ell m} \hat{A}_m^{\alpha} \chi_{\ell m}^{\alpha}(r) \end{aligned} \quad (10.13)$$

onde

$$\hat{A}_{\ell m}^{\alpha} = \sum_n \bar{A}_{\ell n} s_{\ell n m}^{\alpha} \quad (10.14)$$

Similarmente, usando a equação (10.9), expandimos a função de onda na Região I como

$$\bar{\psi}_I(r) = \sum_{\ell n} \bar{C}_{\ell n} \bar{\phi}_{\ell n}(r) = \sum_{\alpha \ell m} \bar{C}_{\ell m}^{\alpha} \phi_{\ell m}^{\alpha}(r) \quad (10.15)$$

com $\bar{C}_{\ell m}^{\alpha}$ definido em termos de $\bar{C}_{\ell n}$ como na equação (10.13).

Observamos que as últimas expressões para a função de

-99-

onda nas equações (10.13) e (10.15) tem exatamente a mesma forma como as expansões (10.2) para o caso não simetrizado. Portanto, podemos derivar o mesmo conjunto de equações homogêneas lineares com a substituição da expressão para $\hat{A}_{\ell m}^{\alpha}$

$$\sum_{\ell', n'} \sum_{\alpha', m'} \{ \delta_{\ell \ell'} \delta_{\alpha \alpha'} \delta_{m m'} S_{\ell', n', m'}^{\alpha'} [t_{\ell}(E)]^{-1} - G_{\ell m \ell', m'}^{\alpha \alpha'}(E) S_{\ell', n', m'}^{\alpha'} \} \bar{A}_{\ell', n'} = 0 \quad (10.16)$$

(Observe que t_{ℓ}^{α} é independente de α para o tipo de molécula considerada aqui.) Finalmente, multiplicando a equação (10.16) por $S_{\ell n m}^{\alpha}$, somando sobre α e m , e usando a equação (10.11), chega-se a¹⁶²

$$\sum_{\ell', n'} \{ \delta_{\ell \ell'} \delta_{n n'} [t_{\ell}(E)]^{-1} - \bar{G}_{\ell n \ell', n'}(E) \} \bar{A}_{\ell', n'} = 0 \quad , \quad (10.17)$$

onde

$$\bar{G}_{\ell n \ell', n'}(E) = \sum_{\alpha m \alpha' m'} S_{\ell n m}^{\alpha} G_{\ell m \ell', m'}^{\alpha \alpha'}(E) S_{\ell', n', m'}^{\alpha'} \quad . \quad (10.18)$$

Os autovalores de energia são então determinados da equação secular simetrizada

$$\det | \delta_{\ell \ell'} \delta_{n n'} [t_{\ell}(E)]^{-1} - \bar{G}_{\ell n \ell', n'}(E) | = 0 \quad . \quad (10.19)$$

Esta análise para um grupo simples de átomos equivalentes pode ser estendida numa maneira óbvia para tratar uma molécula de simetria geral contendo vários grupos de átomos equivalentes.

11 TEOREMA HELLMANN-FEYNMAN E TEOREMA VIRIAL DO MÉTODO X_α

11.1 Introdução

O teorema Hellmann-Feynman^{95,174} considera um conjunto de núcleos fixos com elétrons movendo-se em torno deles, de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer. A componente de força $-\partial\langle E\rangle/\partial X_p$ atuando na coordenada nuclear X_p , onde $\langle E\rangle$ é a energia total do sistema calculada pela mecânica de ondas e a força que seria calculada pela eletrostática clássica pura atuando nesta coordenada nuclear, resultando de distribuição de carga eletrônica e de todos os outros núcleos. Deste teorema podemos em princípio, determinar a energia total como uma função de posições nucleares, integrando as componentes de forças, uma vez que sejam conhecidas exatamente as densidades de carga para posições nucleares arbitrárias. Do teorema de virial⁹⁵:

$$\begin{aligned} \text{Energia cinética} &= -\frac{1}{2} (\text{energia potencial}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum (p) X_p [\partial\langle E\rangle/\partial X_p] , \end{aligned} \quad (11.1.1)$$

podemos proceder então para achar energias cinética e potencial separadamente como funções de coordenadas nucleares. Isto significa que ambas as energias cinética e potencial do sistema inteiro podem ser derivadas rigorosamente das densidades de carga eletrônica, ou da matriz de densidade monoelétrica.

Verifica-se a continuação que o método X para o caso em que α é sempre constante, obedece rigorosamente aos teoremas de Hellmann-Feynman e virial.

11.2 O teorema de Hellmann-Feynman.

Podemos representar a energia total $X\alpha$, em termos de coordenadas eletrônicas, x_1, y_1, z_1, \dots , e coordenadas nucleares X_1, Y_1, Z_1, \dots , da seguinte forma^{95,174}

$$\begin{aligned} \langle EX\alpha \rangle = & \sum (i) n_i \int u_i^* (1) [-\nabla_1^2 - \sum (p) (2 Z_p / |r_1 - R_p|)] \\ & u_i (1) dv_1 + \frac{1}{2} \sum (i, j) n_i n_j \int u_i^* (1) u_j^* (2) u_i (1) u_j (2) \\ & (2 / |r_1 - r_2|) dv_1 dv_2 - (q\alpha / 2) (3/4)^{1/2} \int \{ [\sum (i\uparrow) n_i u_i^* (1) \\ & u_i (1)]^{4/3} + [\sum (i\downarrow) n_i u_i^* (1) u_i (1)]^{4/3} \} dv_1 + \sum (\text{pares } p, q) \\ & (2 Z_p Z_q / |R_p - R_q|) \end{aligned} \quad (11.2.1)$$

Os spin-orbitais são u_i e cada um associado ou com spin para cima ou com spin para baixo. Os números de ocupação são n_i , como unidades de energia são usados Rudbergs, e como unidade de distância são usadas unidades atômicas. O primeiro termo representa a energia cinética mais a energia potencial dos elétrons no campo de núcleos. O núcleo p -ésimo tem carga Z_p , e $|r_1 - R_p|$ é a distância entre o núcleo e o elétron 1.

O segundo termo é a energia de interação Coulombiana entre distribuição de carga eletrônica e ela própria, incluindo os termos de autointeração $i = j$. O terceiro termo é o termo da correlação de troca, é dividida em duas somatórias. A primeira é para aqueles spin-orbitais com spin para cima, e o segundo para aqueles com spin para baixo. O último termo é a energia de interação coulombiana entre pares de núcleos, onde não inclui o caso

$p = q$. Determinamos os spin-orbitais u_i pelo princípio variacional, variando cada spin-orbital separadamente e fazendo com que a energia $\langle EX_\alpha \rangle$ seja estacionária (ou seja, para o estado fundamental ela é mínima) em relação à variação. Esta leva às equações monoelétrônicas

$$\{-\nabla_1^2 - \Sigma(p) (2Z_p/|r_1 - R_p|) + \Sigma(j) n_j \int u_j^*(2) u_j(2) (2/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) dv_2 - 6\alpha(3/4\pi)^{1/3} [\Sigma(j \neq i) n_j u_j^*(1) u_j(1)]^{1/3}\} u_i(1) = \epsilon_i u_i(1) \quad , \quad (11.2.2)$$

onde a equação (11.2.2) corresponde ao spin-orbital com spin para cima.

Agora desejamos computar a quantidade $-\partial \langle EX_\alpha \rangle / \partial \chi_p$ que aparece na equação (11.1.1) donde a componente x da força exercida pelo sistema atômico na p -ésima coordenada nuclear é contrabalançada por uma força externa $\partial \langle EX_\alpha \rangle / \partial X_p$ se os núcleos são considerados fixos. Se nos esquecermos que os n_i dependem implicitamente de posições nucleares, poderemos diferenciar a equação (11.2.1) sob o sinal de integral com relação a χ_p onde aparece explicitamente em $|r_1 - R_p|$ e no último termo,

$$\begin{aligned} -\partial \langle EX_\alpha \rangle / \partial \chi_p &= \Sigma(i) n_i \int u_i^*(1) u_i(1) (\partial / \partial \chi_p) (2Z_p / |r_1 - R_p|) dv_1 - \\ &- \Sigma(q \neq p) (\partial / \partial \chi_p) (2Z_p Z_q / |R_p - R_q|) \end{aligned} \quad (11.2.3)$$

O primeiro termo representa as forças, computadas pela eletrostática clássica, exercida pela distribuição de carga eletrônica total no p -ésimo núcleo, enquanto o segundo termo é a força exercida por todos os núcleos exceto o p -ésimo núcleo. O teorema de Hellmann-Feynman, comporta rigorosamente se usamos a verdadeira

Hamiltoniana de muitos elétrons em vez da equação (11.2.1), e afirma que a equação (11.2.3) é verdadeira, quando os termos adicionais surgindo da dependência implícita de u_i em X_p se cancelam. Vamos mostrar agora que exceto para um ponto pequeno, o mesmo teorema se comporta com a Hamiltoniana da equação (11.1.1).

Os spin-orbitais u_i dependem realmente de X_p uma vez que eles são vinculados às posições nucleares. Portanto, eles devem ter termos dentro da integral envolvendo

$$\partial u_i^* (X_1 \dots X_p \dots) / \partial X_p \quad (11.2.4)$$

e similarmente em termos de derivadas de u_i . A quantidade que multiplica a expressão da equação (11.2.4) dentro da integral será dada por $-n_i$ vezes a quantidade do lado esquerdo da eq. (11.2.2). Podemos substituir esta por $-n_i$ vezes o lado direito da equação (11.2.2)

$$\begin{aligned} -\partial \langle EX_\alpha \rangle / \partial X_p &= -\sum(i) n_i \left\{ \int [\partial u_i^*(1) / \partial X_p] \epsilon_i u_i(1) dv_1 + \right. \\ &\quad \left. \int u_i^*(1) \epsilon_i [\partial u_i(1) / \partial X_p] dv_1 + \text{termos da eq. (11.2.3)} \right\} \end{aligned} \quad (11.2.5)$$

Considerando a normalização de u_i , teremos

$$\begin{aligned} (\partial / \partial X_p) \int u_i^*(1) u_i(1) dv_1 &= 0 = \int [\partial u_i^*(1) / \partial X_p] u_i(1) dv_1 + \\ &+ \int u_i^*(1) [\partial u_i(1) / \partial X_p] dv_1 \end{aligned} \quad (11.2.6)$$

Vemos então que estes termos adicionais se anulam, mostrando que a equação (11.2.3) é satisfeita.

Se α não é uma constante introduz-se pequenos termos de correção dependendo em $\partial\alpha/\partial\chi_p$.

11.3 Teorema virial

Partimos da equação monoelétrica do Método $X\alpha$, equação (11.2.2). Aplica-se o operador $x_1(\partial/\partial x_1) + y_1(\partial/\partial y_1) + z_1(\partial/\partial z_1)$ e multiplicando o lado esquerdo por $u_i^*(1)$, e depois integrando sobre as coordenadas do elétron, temos^{95,174}

$$\begin{aligned} & \int u_i^*(1) \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_1 \frac{\partial}{\partial y_1} + z_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) [-\nabla_1^2 u_i(1)] dv_1 \\ & + \int u_i^*(1) \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_1 \frac{\partial}{\partial y_1} + z_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) [-\Sigma(p) \frac{2Z_p}{|r_1 - R_p|}] dv_1 \\ & + \Sigma(j) n_j \int u_j^*(2) u_j(2) \frac{2}{|r_1 - r_2|} dv_2 - 6\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \\ & [\Sigma(j) n_j u_j^*(1) u_j(1)]^{1/3} - \epsilon_i] u_i(1) dv_1 = 0 \end{aligned} \quad (11.3.1)$$

No segundo termo da equação (11.3.1), o operador $x_1(\partial/\partial x_1) + y_1(\partial/\partial y_1) + z_1(\partial/\partial z_1)$ opera em ambas as quantidades em parênteses, e em $u_i(1)$.

$$\begin{aligned}
& \int u_i^*(1) \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_1 \frac{\partial}{\partial y_1} + z_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) [-\nabla_1^2 u_i(1)] dv_1 + \\
& + \int u_i^*(1) u_i(1) \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_1 \frac{\partial}{\partial y_1} + z_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) [-\Sigma(p) \frac{2Z_p}{|r_1 - R_p|} \\
& + \Sigma(j) n_j \int u_j^*(2) u_j(2) \frac{2}{|r_1 - r_2|} dv_2 - 6\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \\
& [\Sigma(j^\dagger) n_j u_j^*(1) u_j(1)]^{1/3} - \epsilon_i] dv_1 + \int [-\Sigma(p) \frac{2Z_p}{|r_1 - R_p|} + \\
& + \Sigma(j) n_j \int u_j^*(2) u_j(2) \frac{2}{|r_1 - r_2|} dv_2 - \\
& - 6\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} [\Sigma(j^\dagger) n_j u_j^*(1) u_j(1)]^{1/3} - \epsilon_i] u_i^*(1)
\end{aligned} \tag{11.3.2}$$

$$[x_1(\partial/\partial x_1) + y_1(\partial/\partial y_1) + z_1(\partial/\partial z_1)] u_i(1) dv_1 = 0$$

No último termo da eq. (11.3.2) podemos usar o complexo conjugado da equação (11.2.2) para transformar a integral em:

$$\int [\nabla_1^2 u_i^*(1)] [x_1(\partial/\partial x_1) + y_1(\partial/\partial y_1) + z_1(\partial/\partial z_1)] u_i(1) dv_1 \tag{11.3.3}$$

Portanto, no lugar da equação (11.3.1) temos:

$$\begin{aligned}
& \int u_i^*(1) \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_1 \frac{\partial}{\partial y_1} + z_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) [-\nabla_1^2 u_i(1)] dv_1 + \int [\nabla_1^2 u_i^*(1)] \\
& \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_1 \frac{\partial}{\partial y_1} + z_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) u_i(1) dv_1 + \int u_i^*(1) u_i(1) \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \right. \\
& + y_1 \frac{\partial}{\partial y_1} + z_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) [-\Sigma(p) \frac{2Z_p}{|r_1 - R_p|} + \Sigma(j) n_j \int u_j^*(2) u_j(2) \frac{2}{|r_1 - r_2|} \\
& dv_2 - 6\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} [\Sigma(j^\dagger) n_j u_j^*(1) u_j(1)]^{1/3} - \epsilon_i] dv_1 = 0
\end{aligned} \tag{11.3.4}$$

Pode ser mostrado^{95,174} que a equação (11.3.1) pode transformar-se em

$$\begin{aligned}
 2 \sum (i) n_i \int u_i^*(1) [-\nabla_1^2 u_i(1)] dv_1 = 2KE = \sum (i) n_i \int u_i^*(1) \\
 u_i(1) \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_1 \frac{\partial}{\partial y_1} + z_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) [-Z(p) \frac{2Z_p}{|r_1 - R_p|} + \\
 + \sum (j) n_j \int u_j^*(2) u_j(2) \frac{2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dv_2 - \\
 - 6\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} [\sum (j) n_j u_j^*(1) u_j(1)]^{1/3} - \epsilon_i] dv_1, \quad (11.3.5)
 \end{aligned}$$

onde KE é a energia cinética.

Usando diversas identidades e manipulações, pode ser mostrado que

$$\begin{aligned}
 2KE = -PE + \sum (q) [R_{qx} (\partial/\partial R_{qx}) + R_{qy} (\partial/\partial R_{qy}) + R_{qz} \\
 (\partial/\partial R_{qz})] \int \rho(1) (2Z_q/|r_1 - R_q|) dv_1 \\
 + \sum (\text{pares } p, q) (2Z_p Z_q / |R_p - R_q|) . \quad (11.3.6)
 \end{aligned}$$

E também pode ser mostrado que

$$\begin{aligned}
 \sum (\text{pares } p, q) 2Z_p Z_q / |R_p - R_q| = \\
 -\sum (p, q \neq p) [R_{qx} (\partial/\partial R_{qx}) + R_{qy} (\partial/\partial R_{qy}) + R_{qz} (\partial/\partial R_{qz}) \\
 (2Z_p Z_q / |R_p - R_q|)] . \quad (11.3.7)
 \end{aligned}$$

Portanto, podemos reescrever a equação (11.3.6) na forma:

-107-

$$\begin{aligned}
2KE = & - PE - \sum(q) [R_{qx} (\partial/\partial R_{qx}) + R_{qy} (\partial/\partial R_{qy}) + \\
& + R_{qz} (\partial/\partial R_{qz})] [\sum(p \neq q) (2Z_p Z_q / |R_p - R_q|)] \\
& - \int \rho(1) (2Z_q / |r_1 - R_q|) dv_1] \quad (11.3.8)
\end{aligned}$$

Agora, usando o teorema de Hellmann-Feynman (11.2.6), e dividindo por dois, tem-se

$$KE = - \frac{1}{2} PE - \frac{1}{2} \sum(p) X_p (\partial \langle EX \rangle / \partial X_p) \quad (11.3.9)$$

que é o teorema virial, como na equação (11.2.1) para o método $X\alpha$.

12 TEORIA RELATIVÍSTICA DA ONDA ESPALHADA

12.1 Introdução

A primeira aplicação do Método de Espalhamento Múltiplo X ao caso onde os efeitos relativísticos^{55,175-178} são importantes, foi relatado por Pratt, nos cálculos dos estados eletrônicos associados com vacuidades do PbTe. O formalismo foi modificado para incluir correções de massa-velocidade e de Darwin à energia, abandonando a interação spin-órbita com o objetivo de eliminar o uso de funções spin-angular na descrição de funções de onda. Tal modificação não conduz ao desdobramento de níveis de energia monoelétrônicas, que é significativo nos sistemas consistindo de átomos pesados.

Yang e Rabii¹⁷⁵ apresentam a formulação do método onda espalhada baseado na solução da equação de Dirac monoelétrônico para o potencial "muffin-tin". O resultado do método fornece uma descrição relativística inteira das funções de onda, e o desdobramento spin-órbita de energias eletrônicas, sem o uso de cálculos de perturbação.

12.2 Formalismo da onda espalhada relativística

A equação de Dirac monoelétrica é dada por

$$H\Psi(\vec{r}) = [\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m_0 c^2 + V(\vec{r}) I_4] \Psi(\vec{r}) = W\Psi(\vec{r}), \quad (12.2.1)$$

onde a função de onda $\Psi(\vec{r})$ é o vetor coluna de quatro componentes

e \vec{p} é o operador momentum. I_N é a matriz unitária de ordem $N \times N$, e $\vec{\alpha}$ e $\vec{\beta}$ são dados por:

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\beta} = \begin{pmatrix} I_2 & 0 \\ 0 & -I_2 \end{pmatrix}, \quad (12.2.2)$$

onde $\vec{\sigma}$ são as matrizes spin de Pauli. A equação (12.2.2) pode ser transformada em equação de integral⁷

$$\begin{aligned} \int_V \bar{G}(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \Psi(\vec{r}') d\tau' - ic \int \bar{G}(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\alpha} \cdot \hat{n} \Psi(\vec{r}') ds' = \\ = \Psi(\vec{r}) \quad \text{para } \vec{r} \text{ dentro de } v, \\ = 0 \quad \text{para } \vec{r} \text{ fora de } v, \end{aligned} \quad (12.2.3)$$

aqui \hat{n} é o vetor unitário normal dirigido para fora da superfície cercado de volume v , e $\bar{G}(\vec{r}, \vec{r}')$ é a função de Green de elétron livre de Dirac satisfazendo à equação:

$$(c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m_0 c^2 - p_0 I_4) \bar{G}(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') I_4 \quad (12.2.4)$$

$$p_0^2 = k^2 c^2 + m_0^2 c^4,$$

onde k denota a intensidade do momentum elétron livre. As autofunções de \vec{p} são as ondas planas de Dirac.

$$\phi_{ks}(\vec{r}) = \left(\frac{p_0 + m_0 c^2}{2p_0} \right)^{1/2} \begin{pmatrix} \chi(s) \\ \frac{c\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{p_0 + m_0 c^2} \chi(s) \end{pmatrix} e^{ik \cdot r} \quad (12.2.5)$$

onde $\chi(s)$ são funções de spin com $s = \pm 1/2$.

Pode-se verificar que pela substituição direta na equação (12.2.3) que $\vec{G}(\vec{r}, \vec{r}')$ de energia p_0 e com k correspondendo é obtida pela aplicação do operador Hermitiano $c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m_0 c^2 + p_0 I_4$ à função de Green não relativística $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ de mesmo k , onde $k^2 = 2m_0 E$. Desde que $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ é conhecida do formalismo de onda espalhada não relativística, e desde que o mesmo conjunto de condições de contorno prevaleça na nossa formulação, o trabalho de achar $\vec{G}(\vec{r}, \vec{r}')$ é enormemente simplificado.

A formulação do problema do aglomerado molecular de onda espalhada de Yang et al.¹⁷⁵ e baseado na aproximação do potencial "muffin-tin", embora no princípio possa ser generalizado para incluir correções não "muffin-tin".

As funções de onda dentro de cada esfera atômica e fora da esfera externa são dadas na representação momentum-angular ou onda parcial por:

$$\Psi^\alpha(\vec{r}_\alpha) = \sum_Q A_Q^\alpha \begin{pmatrix} g_k^\alpha(r_\alpha) \chi_Q(\hat{r}_\alpha) \\ i f_k^\alpha(r_\alpha) \chi_Q(\hat{r}_\alpha) \end{pmatrix} \quad \text{para } \alpha = 0, 1, \dots, N, \quad (12.2.6)$$

$$\chi_Q(\hat{r}_\alpha) = \sum_{S=\pm 1/2} C(\ell \frac{1}{2} j; \mu-s, s) Y_{\ell, \mu-s}(\hat{r}_\alpha) \chi(s) \quad , \quad (12.2.7)$$

onde $C(\ell \frac{1}{2} j; \mu-s, s)$ é o coeficiente Clebsch-Gordan e $Y_{\ell, \mu-s}(\hat{r}_\alpha)$ é o harmônico esférico em torno de \vec{R}_α , onde $\vec{R}_\alpha = \vec{r} + \vec{r}_\alpha$ é a posição do centro da esfera α -ésima. N é o número total dos átomos e $\alpha = 0$ denota a esfera externa com \vec{R}_0 sendo a origem. As funções radiais $g_k^\alpha(r_\alpha)$ e $f_k^\alpha(r_\alpha)$ satisfazem ao par de equações diferenciais acopladas

$$\frac{d}{dr} (cf_k) = \left(\frac{k-1}{r}\right) cf_k - (E-V) g_k \quad , \quad \frac{d}{dr} g_k = \left(\frac{E-V}{c^2} + 1\right) cf_k - \left(\frac{k+1}{r}\right) g_k \quad . \quad (12.2.8)$$

-111-

Se a região interesfera onde $V = \bar{V} = \text{constante}$ é tomada sobre o volume v na integral da equação (12.2.3) e as energias são medidas com respeito a \bar{V} , a equação (13.2.3) é reduzida a

$$\Psi(r) = -ic \int \bar{G}(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\alpha} \cdot \vec{n}' \Psi(r') ds' \quad \text{para } r \in RI, \quad (12.2.9)$$

onde, por convenção, $r \in RI$ significa que \vec{r} pode ficar tanto dentro de RI como também na sua superfície. Esta superfície consiste da esfera exterior RI limitada por S_1 e a esfera atômica RI limitada por S_2 . Já que a teoria de onda espalhada requer a continuidade da função de onda em qualquer posição, as funções de onda interesfera nas superfícies S_1 e S_2 podem ser obtidas igualando-se as funções de onda das esferas externa e atômica.

Para o caso $\vec{r} \in S_1$, temos

$$\Psi^0(\vec{r}_0) \Big|_{r_0=b_{0-}} = S_{0-0+} + \sum_{\alpha \neq 0} S_{0-\alpha-}, \quad (12.2.10)$$

onde S_{0-0+} representa a integral na equação (12.2.9) é sobre a superfície da esfera exterior como $r_0 = b_{0-}$ e $r' = b_{0+}$. Os subscritos $+$ e $-$ indicam superfícies externas e internas da superfície, respectivamente. Para $r \in S_1^2$, as ondas espalhadas de todas as esferas são igualadas na superfície externa da α -ésima esfera ($\alpha \neq 0$) e obtêm-se

$$\Psi^\alpha(\vec{r}_\alpha) \Big|_{r_\alpha=b_{\alpha+}} = S_{\alpha+0+} + S_{\alpha+\alpha-} + \sum_{\alpha' \neq 0, \alpha} S_{\alpha+\alpha'-} \quad (12.2.11)$$

Embora cada uma das equações (12.2.10) e (12.2.11) consista de dois conjuntos das equações algébricas, elas são idênti

cas. Portanto, como no caso não relativístico, as equações seculares consistem de dois conjuntos de equações algébricas. As integrais da superfície são avaliadas usando-se expansões para as funções de Green. Os resultados podem ser simplificados usando -se a propriedade das funções esféricas de Bessel e Neumann,

$$[T_k^\alpha]^{-1} C_Q^\alpha - \sum_{\substack{\alpha'=0, \alpha \\ Q'}} G_{QQ'}^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_{\alpha\alpha'}) C_{Q'}^{\alpha'} + \sum_Q G_{QQ}^{\alpha 0}(\vec{R}_\alpha) C_Q^0 = 0 \quad , \quad (12.2.12)$$

$$\sum_{\substack{\alpha' \neq 0 \\ Q'}} G_{QQ'}^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_\alpha) C_{Q'}^{\alpha'} + T_k^0 C_Q^0 = 0 \quad ,$$

onde

$$\begin{aligned} C_Q^0 &= b_0^2 k^{\ell+1} A_Q^0 [S_k \text{En}_\ell^-(kb_0) g_k^0 - kcn_\ell(kb_0) f_k^0] \quad \text{para } E > 0 \quad , \\ &= b_0^2 (-\gamma)^{\ell+1} A_Q^0 [|E| k_\ell^{(1)} (\gamma b_0) g_k^0 - \gamma C k_\ell^{(1)} (\gamma b_0) f_k^0] \\ &\quad \text{para } E < 0, \\ &\quad k \equiv i\gamma \quad , \quad (12.2.13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_Q^\alpha &= b_\alpha^2 k^{-\ell} A_Q^\alpha [S_k \text{Ej}_\ell(kb_\alpha) g_k^\alpha - kc j_\ell(kb_\alpha) f_k^\alpha] \quad \text{para } E > 0 \quad . \\ &= b_\alpha^2 \gamma^{-\ell} A_Q^\alpha [|E| i_\ell(\gamma b_\alpha) g_k^\alpha - \gamma ci_\ell(\gamma b_\alpha) f_k^\alpha] \quad \text{para } E < 0 \quad , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_k^\beta &= \frac{S_k \text{Ej}_\ell^-(kb_\beta) g_k^\beta - kc j_\ell(kb_\beta) f_k^\beta}{S_k \text{En}_\ell^-(kb_\beta) g_k^\beta - kcn_\ell(kb_\beta) f_k^\beta} \Gamma_\ell^\beta(k) \quad \text{para } E > 0 \quad , \\ &= \frac{|E| i_\ell^-(\gamma b_\beta) g_k^\beta - \gamma ci_\ell(\gamma b_\beta) f_k^\beta}{|E| k_\ell^{-(1)} (\gamma b_\beta) g_k^\beta - \gamma C k_\ell^{(1)} (\gamma b_\beta) f_k^\beta} \Gamma_\ell^\beta(k) \quad \text{para } E < 0 \quad , \end{aligned}$$

$$\Gamma_{\ell}^{\beta}(k) \equiv -k^{-2\ell-1} \quad \text{para } E > 0, \beta = 0, \alpha,$$

$$\equiv \lambda_{\beta}(-)^{\ell_Y} k^{-2\ell-1} \quad \text{para } E < 0,$$

$$\chi_{\beta} = -1 \quad \text{para } \beta = 0,$$

$$= 1 \quad \text{para } \beta = \alpha \neq 0,$$

e

$$\vec{R}_{\alpha\alpha'} \equiv \vec{R}_{\alpha'} - \vec{R}_{\alpha}, \quad g_k^0 \equiv g_k^0(b_0), \text{ etc} \quad (12.2.14)$$

Os $\bar{G}_{QQ'}^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_{\alpha\alpha'})$, $G_{QQ'}^{\alpha 0}(\vec{R}_{\alpha})$ e $G_{QQ'}^{0\alpha'}(\vec{R}_{\alpha'})$ são os fatores de estrutura, dependentes do potencial, onde $0, \alpha, \alpha'$, denotam os centros das esferas exterior, o α -ésima, e o α' -ésima, respectivamente. As "matrizes t " T_k^{β} , diferem de fatores de estruturas e dependem de potencial através de funções radiais. Como na teoria de espalhamento, T_k^{β} é essencialmente a tangente do deslocamento de fase da k -ésima onda parcial espalhada pela esfera β -ésima.

Como no caso não relativístico a matriz secular pode ser re-escrita na forma¹⁷⁵

$$\delta_{\alpha\alpha'}, \delta_{QQ'}, [T_k^{\alpha}]^{-1} = [\bar{G}_{QQ'}^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_{\alpha\alpha'}) + Z_{QQ'}^{\alpha\alpha'}], \quad (12.2.15)$$

onde $\alpha, \alpha' \neq 0$. A informação sobre a esfera externa é reunida num termo

$$Z_{QQ'}^{\alpha\alpha'} = \sum_{Q''} G_{QQ''}^{\alpha 0}(\vec{R}_{\alpha}) T_k^0 G_{Q''Q'}^{0\alpha'}(\vec{R}_{\alpha'}), \quad (12.2.16)$$

que pode ser interpretada para descrever a propagação de ondas parciais viajando entre esferas α e α' através de um espalhamento in

intermediário da esfera exterior.

O tratamento do método de onda espalhada relativística baseado na equação de Dirac é inteiramente análogo ao que é baseado na equação de Schrödinger. Entretanto, a formulação relativística requer somente a continuidade de função de onda, enquanto que no caso não relativístico, a primeira derivada da função de onda deve ser também contínua. Entretanto, devido à natureza de duas componentes de função de onda relativística na representação de onda parcial, o número de quantidades a serem medidas permanece igual a dois.

No limite não relativístico, o momentum angular é simplesmente o momentum angular orbital, isto é, $j = l$ e $Q = (l, m) = L$. Portanto, neste limite

$$\bar{G}_{QQ'}^{\alpha\alpha'} \xrightarrow{j=L} \bar{G}_{LL'}^{\alpha\alpha'} \quad (12.2.17)$$

O potencial dependente das matrizes T_k^β também se reduz ao seu complemento não relativístico

$$t_l^\beta = \frac{w_l(kb_\beta)R_l^{\beta'}(b_\beta) - kw_l'(kb_\beta)R_l^\beta(b_\beta)}{u_l(kb_\beta)R_l^{\beta'}(b_\beta) - ku_l'(kb_\beta)R_l^\beta(b_\beta)} \Gamma_l^\beta(k) \quad (12.2.18)$$

onde w_l , u_l são funções esféricas apropriadas.

13 MODELO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO X_α COM SOBREPOSIÇÃO DE ESFERAS ATÔMICAS

13.1 Introdução

Foi reconhecido independentemente por muitos investigadores^{104,179} que os mesmos programas de computador usados no Modelo de Espalhamento Múltiplo X_α sem sobreposição de esferas poderia ser usado num modelo modificado X_α com sobreposição de esferas apresentando boa melhoria ao método convencional.

A agradável surpresa é que este Método usa fórmulas e programas de computador muito parecidos ao Modelo convencional de "muffin-tin".

Herman et al. desenvolveram o formalismo do Modelo X_α com sobreposição de esferas que discutiremos a continuação.

13.2 Formalismo do modelo com sobreposição de esferas

Assume-se que a densidade do elétron $\rho(r)$ e o potencial monoelétrônico $V(r)$ poderá ter a seguinte forma¹⁰⁴

$$\begin{aligned}
 F(r) \equiv f(r) &\equiv \bar{f} + \sum_{\alpha=1}^N \bar{f}_\alpha(r_\alpha) \quad ; \quad |r-R_0| \equiv r_0 < b_0 \\
 &\equiv f_0(r_0) \quad ; \quad r_0 > b_0 \quad , \quad (13.2.1) \\
 f_\alpha(r_\alpha) &= 0 \quad r_\alpha > b_\alpha
 \end{aligned}$$

Os índices α caracterizam os átomos; $r_\alpha \equiv \vec{r} - \vec{R}_\alpha$; \vec{R}_α é a posição dos núcleos α , e $\alpha = 0$ se referem à esfera externa que é o raio b_0 e é centrado em \vec{R}_0 . A única, mas importante diferença entre o

modelo da esfera com sobreposição e o modelo "muffin-tin" tradicional é que no último a faixa b_α de quantidades com tildes é restrita, $b_\alpha + b_\beta < |R_\alpha - R_\beta|$, para prevenir sobreposição, enquanto no modelo da esfera com sobreposição b_α pode em princípio ser tão grande como a distância de vizinho mais próximo. São feitas três aproximações principais neste Modelo que discutiremos a continuação.

$$\tilde{f}_\alpha(r_\alpha) \cong (4\pi)^{-1} \int d\tilde{r}_\alpha [F(r_\alpha + R_\alpha) - \bar{F}] \quad , \quad (13.2.2)$$

$$\int_{\Omega_0} d^3r F(r) = \int_{\Omega_0} d^3r f(r) \quad ,$$

com \bar{F} determinado para conservar a média de $F(r)$. \int_{Ω_α} indica $\int_0^{b_\alpha} r_\alpha^2 dr_\alpha \int d\tilde{r}_\alpha$, a integração sobre o interior de uma qualquer esfera atômica ou da esfera externa. A restrição (12.2.2) requer que

$$\bar{F} \cong \bar{\Omega}^{-1} \left(\int_{\Omega_0} d^3r F(r) - \sum_{\alpha=1}^N \int_{\Omega_\alpha} d^3r F(r) \right) \quad (13.2.3)$$

onde

$$\bar{\Omega} \equiv \frac{4}{3} \pi (b_0^3 - \sum_{\alpha=1}^N b_\alpha^3) \quad (13.2.4)$$

Este procedimento é o mais questionável e pode ser visto como uma aproximação ao operador de projeção cujo propósito é projetar fora de uma função geral $F(r)$ sua componente esférica com sobreposição $f(r)$. No entanto este procedimento é aproximado é claramente correto qualitativamente tornando-se de forma contínua o operador exato de projeção "muffin-tin" a medida que os b são reduzidos à metade da distância do vizinho mais próximo¹⁰⁴.

Neste modelo a densidade de elétrons $\rho(r)$ é aproximada

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &\approx \bar{\rho} + \sum_{\alpha=1}^N \bar{\rho}_{\alpha}(r_{\alpha}) \quad ; \quad |\vec{r}-\vec{R}_0| \equiv r_0 < b_0 \\ &\approx \rho_0(r_0) \quad ; \quad r_0 > b_0 \end{aligned} \quad (13.2.5)$$

onde $\bar{\rho}_{\alpha}(r_{\alpha}) \equiv \rho_{\alpha}(r_{\alpha}) - \bar{\rho}$ e

$$\rho_{\alpha}(r_{\alpha}) \equiv (4\pi)^{-1} \int d\vec{r}_{\alpha} \rho(r_{\alpha} + R_{\alpha}) \quad (13.2.6)$$

A média preservada pela definição de $\bar{\rho}$ é o número total de elétrons

$$\bar{\rho} = \bar{\Omega}^{-1} (Q_{\text{tot}} - \sum_{\alpha=0}^N Q_{\alpha}) \quad , \quad (13.2.7)$$

onde

$$\begin{aligned} Q_{\alpha} &\equiv 4\pi \int_0^{b_{\alpha}} r_{\alpha}^2 dr_{\alpha} \rho_{\alpha}(r_{\alpha}) \quad , \\ Q_0 &\equiv 4\pi \int_{b_0}^{\infty} r_0^2 dr_0 \rho_0(r_0) \quad , \end{aligned} \quad (13.2.8)$$

e

$$\bar{\Omega} = \frac{4}{3} \pi (b_0^3 - \sum_{\alpha=1}^N b_{\alpha}^3) \quad . \quad (13.2.9)$$

O potencial $V(r)$ usado na solução da equação de Schrödinger tendo a forma de $f(r)$

$$\begin{aligned} v(r) &\approx \bar{V} + \sum_{\alpha=1}^N \bar{V}_{\alpha}(r_{\alpha}) \quad ; \quad |r-R_0| \equiv r_0 < b_0 \\ &\approx V_0(r_0) \quad ; \quad r_0 > b_0 \end{aligned} \quad (13.2.10)$$

difere da forma "muffin-tin" pois $\bar{V}_\alpha(r_\alpha)$ é permitido não ser zero para r_α tão grande como a distância de vizinho mais próximo. Na região do espaço mais perto de R_α do que qualquer outro R_β expandimos a solução em orbitais de centros únicos $\phi_L^\alpha(E, r_\alpha)$

$$\psi_E(\vec{r}) = \sum_L C_L^\alpha \phi_L^\alpha(E, r_\alpha) \quad , \quad (13.2.11)$$

onde $L \equiv (\ell, m)$ é a composição indicando ambos os índices de onda parcial (momentum angular) e C_L^α é o coeficiente de expansão.

Assumindo que os orbitais exatos mono-centros são adequadamente aproximados pelas soluções da equação de Schrödinger contendo somente $\bar{V}_\alpha(r_\alpha)$ temos¹⁰⁴

$$(\nabla^2 + E) \phi_L^\alpha(E, r_\alpha) = V_\alpha(r_\alpha) \phi_L^\alpha(E, r_\alpha) \quad , \quad (13.2.12)$$

onde $V_\alpha(r_\alpha) \equiv \bar{V}_\alpha(r_\alpha) + \bar{V}$. A simetria esférica de $\bar{V}_\alpha(r_\alpha)$ permite $\phi_L^\alpha(E, r_\alpha)$ ser escrita como $\phi_L^\alpha(E, r_\alpha) = Y_L(\hat{r}_\alpha) R_L^\alpha(E, r_\alpha)$, onde $Y_L(\hat{r}_\alpha)$ é o harmônico esférico real e $R_L^\alpha(E, r_\alpha)$ satisfaz à equação de Schrödinger radial usual, que é facilmente resolvida numericamente.

A dependência não linear na densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ faz-se difícil de usar para uma densidade de carga composta de esferas com sobreposição. Na construção de orbitais triais $\phi_L^\alpha(\vec{r})$ a contribuição de troca e correlação é considerada ser

$$V_{x\alpha}(r_\alpha) = -6\alpha \left[\left(\frac{3}{8\pi} \right) \rho_\alpha(r_\alpha) \right]^{1/3} \quad , \quad (13.2.13)$$

onde $\rho_\alpha(r_\alpha) \equiv \bar{\rho}_\alpha(r_\alpha) + \bar{\rho}$. Este procedimento não é exato porque as

contribuições a $\rho(r)$ devido aos elementos de $\bar{\rho}_\beta(r_\alpha)$ para $\beta \neq \alpha$ são desprezadas¹⁰⁴.

A equação de Schrödinger pode ser transformada numa equação integral equivalente

$$\psi_E(r) = \int d^3r' G_k^0(r-r') \sum_{\alpha=0}^N \bar{V}_\alpha(r-R_\alpha) \psi_E(r') \quad (13.2.14)$$

$$e'(\nabla^2 + k^2) G_k^0(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (13.2.15)$$

onde

$$k^2 = E - \bar{V}$$

Os orbitais de teste podem ser escritos como

$$\begin{aligned} \phi_L^\alpha(E, \vec{r}_\alpha) &= Z_L^\alpha(E) \phi_L^0(k\vec{r}_\alpha) \\ &+ \int d^3r'_\alpha G_k^0(\vec{r}_\alpha - \vec{r}'_\alpha) \bar{V}_\alpha(r'_\alpha) \phi_L^\alpha(E, \vec{r}'_\alpha) \end{aligned} \quad (13.2.16)$$

onde

$$\begin{aligned} \phi_L^0(k\vec{r}_\alpha) &= Y_L(\hat{r}_\alpha) j_\ell(kr_\alpha) ; \quad k^2 > 0 \\ &\equiv Y_L(\hat{r}_\alpha) i_\ell(|k|r_\alpha) ; \quad k^2 < 0 \end{aligned}$$

Substituindo (13.2.11) em (13.2.14) obtém-se para $r_\alpha < b_\alpha$

$$\sum_L Z_L^\alpha(E) \phi_L^0(k\vec{r}_\alpha) C_L^\alpha \quad (13.2.17)$$

$$= \sum_{\beta \neq \alpha} \int d^3r_\beta G_k^0(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta + \vec{R}_{\alpha\beta}) \bar{V}_\beta(\vec{r}_\beta) \sum_L C_L^\beta \phi_L^\beta(E, \vec{r}_\beta)$$

Considerando $\bar{V}_\alpha(r_\alpha)$ para distâncias de vizinhos mais próximos e no limite de r_α pequeno temos

$$G_k^0(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta + \vec{R}_{\alpha\beta}) = \sum_{LL'} \phi_L^0(k\vec{r}_\alpha) G_{LL'}^{\alpha\beta}(k) \phi_{L'}^0(k\vec{r}_\beta) \quad (13.2.18)$$

Substituindo (13.2.18) em (13.2.17) obtém-se:

$$Z_L^\alpha(E) C_L^\alpha = \sum_{L', \beta \neq \alpha} G_{LL'}^{\alpha\beta}(k) Y_{L'}^\beta(E) C_{L'}^\beta$$

$$Y_L^\beta(E) = \int d^3r_\beta \phi_L^0(kr_\beta) \tilde{V}_\beta(r_\beta) \phi_L^\beta(E, r_\beta) -$$
(13.2.19)

Fazendo as seguintes definições

$$t_L^\alpha(E) = Y_L^\alpha(E) / Z_L^\alpha(E) \quad k^2 > 0$$

$$= - Y_L^\alpha(E) / Z_L^\alpha(E) \quad k^2 < 0$$
(13.2.20)

$$A_L^\alpha = Y_L^\alpha C_L^\alpha \quad k^2 > 0$$

$$= - Y_L^\alpha C_L^\alpha \quad k^2 < 0$$

recuperamos a equação secular do modelo "muffin-tin"¹⁰⁴

$$\sum_{L', \beta} \{ \delta_{\alpha\beta} \delta_{LL'} [t_L^\alpha(E)]^{-1} - G_{LL'}^{\alpha\beta}(k) \} A_{L'}^\beta = 0 \quad (13.2.21)$$

14 CARGAS ATÔMICAS NO MÉTODO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO X_α

14.1 Introdução

A distribuição de cargas e de spins é de importância fundamental para o entendimento de propriedades físicas de uma molécula, os seus centros ativos e a estabilidade de suas ligações. Desde que a densidade de carga na mecânica quântica não é facilmente visualizada ou ser dominada em três dimensões, pode-se então tentar normalmente dividir a carga e calculá-la nos diferentes centros atômicos e ligações.

No método de Espalhamento Múltiplo Orbital Molecular e densidade de carga é rotineiramente integrada nas esferas atômicas e "muffin-tin". A carga integrada não pode ser diretamente usada como uma medida de carga eletrônica no átomo em questão, já que depende do tamanho da esfera. Para as componentes atômicas bem localizadas, pode-se aplicar o procedimento de normalização, e obter uma boa estimativa para um "número de ocupação". Para as componentes atômicas.

Nesta seção discutiremos uma definição alternativa de cargas atômicas numa molécula proposta por Larsson¹⁸⁰ que é particularmente muito conveniente para o Método de Espalhamento Múltiplo. Neste modelo as cargas são vistas do ponto de vista do núcleos, as cargas são vistas de uma maneira similar àquela discutida por Mulliken nos seus dois trabalhos publicados em 1932¹⁸¹.

14.2 Teoria do modelo de cargas atômicas

O número de ocupação do orbital f_i foi definido por Da-

vidson¹⁸² como

$$n_{ii} = \int f_i^*(1) \gamma(1,1') f_i(1') dr dr' \quad (14.2.1)$$

onde γ é a densidade da matriz monoelétrica reduzida:

$$\gamma(1,1') = \int \gamma(1,2,\dots,N) \gamma^*(1',2,\dots,N) d\tau_2 \dots d\tau_N \quad (14.2.2)$$

Pode-se mostrar que¹⁸³

$$0 \leq n_{ii} \leq 1 \quad (14.2.3)$$

No caso de função da onda determinante com orbitais ϕ_u ,

$$n_{ii} = \sum_u \langle f_i | \phi_u \rangle^2 \quad (14.2.4)$$

Nas determinações experimentais de cargas atômicas, usualmente mede-se propriedades associadas com o comportamento da função de onda perto do núcleo. Desdobramentos hiperfinos EPR medem $\langle 1/r^3 \rangle$ e $\phi_{\uparrow}^2(0) - \phi_{\downarrow}^2(0)$, enquanto os deslocamentos fotoeletrônicos de raio X (deslocamentos ESCA) calculam essencialmente $\langle 1/r \rangle$. Deslocamentos isoméricos Mössbauer calculam $\phi^2(0)$, enquanto as componentes de acoplamentos quadrupolar calculam também $\langle 1/r^3 \rangle$. Na definição teórica de uma carga eletrônica num átomo, pode-se enfatizar as quantidades que dependem no comportamento de orbitais próximos do núcleo. Podemos portanto escolher para levar a integração na Eq.(14.2.4) somente dentro de uma certa esfera Ω_R com o raio R em torno do centro atômico de interesse¹⁸⁰:

$$\int_{\Omega_R} \phi_u^* f_i d\tau \quad (14.2.5)$$

A componente atômica do orbital molecular ϕ_u seria então definida

$$q_R(f_i) = \left(\frac{\int_{\Omega_R} \phi_u^* f_i d\tau}{\int_{\Omega_R} f_i^* f_i d\tau} \right)^2 \quad (14.2.6)$$

Como q_R , de acordo com a nossa experiência, é quase independente de R desde que R seja pequeno, podemos eliminar a dependência de R e usar

$$q(f_i) = \lim_{R \rightarrow 0} q_R(f_i) \quad (14.2.7)$$

como uma definição de componente de carga atômica ou como população de ϕ_u . Desde que dividimos pela norma quadrada de f_i dentro de Ω_k , é intuitivamente claro, portanto, que a Eq. (14.2.3) deve ser válida para uma aproximação muito boa se f_i é escolhida apropriadamente.

No Método de Espalhamento Múltiplo é útil que f_i seja colocada num orbital atômico calculado com a mesma aproximação de troca, e q será o quadrado do quociente entre o coeficiente de expansão $c_{lm}^{(\alpha)}$ e a correspondente quantidade para o orbital atômico. As cargas eletrônicas definidas desta maneira dependerão fortemente de que o orbital atômico seja escolhido como orbital referencial.

Podemos melhorar o nosso modelo usando o orbital atômico para comparação, de maneira que o número de elétrons numa subcamada particular seja automaticamente somada até $2(2\ell+1)$ quando

-124-

contamos ambos os orbitais ocupados e orbitais mais baixos não ocupados. Podemos alternativamente escolher somente uma representação simétrica particular, requerendo que a soma seja igual à sua degenerescência.

15 VERSÃO NÃO "MUFFIN-TIN" DO MODELO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO X_α

15.1 Introdução

A extensão do método de espalhamento múltiplo de potenciais não "muffin-tin" tem sido tentado por diferentes autores . Primeiro mencionamos o trabalho de Williams¹⁸⁹ e Williams e Morgan¹⁹⁰ que trata com potenciais gerais, muito complicado na sua aplicação numérica. Keller⁸³ introduziu esferas extras para minimizar o espaço onde o potencial "muffin-tin" é constante. Estas esferas extras introduzem um degrau extra de liberdade, portanto aumentando o tamanho da matriz secular. Danese e Connolly⁷⁶ e Andersen¹⁹¹ e Kasowski tratam os potenciais não "muffin-tin" pela teoria de perturbação. John, Lehmann e Ziesche²⁰⁰ usam potenciais não esféricos dentro de esferas, o que não resolve o problema principal porque requer ainda um potencial constante fora das esferas.

No método proposto por Ferreira et al.²⁰¹, que discutiremos a continuação, abordará o potencial constante fora das esferas mas ainda requer potenciais esfericamente simétricos dentro das esferas. Este método é mais preciso, simples e rápido que a teoria de perturbação de primeira ordem.

15.2 Derivação do método

Consideremos o caso simples de um cristal com um átomo por célula. O espaço é dividido em duas regiões: região I, é feita por esferas de raio R que envolve os átomos onde o potencial é

esfericamente simétrico; Região II é o espaço do lado de fora das esferas, onde o potencial pode variar. Na região I definimos a função de onda como uma combinação linear de soluções da equação de Schrödinger para energia ϵ_0

$$\psi_I = \sum_{\lambda} i^{\ell} C_{\lambda} u_{\ell}(r, \epsilon_0) Y_{\lambda}(\vec{r}) \quad (15.2.1)$$

Em (15.2.1), λ corresponde ao par (ℓ, m) de autovalores momentum angular, $Y_{\lambda}(\vec{r})$ é o harmônico esférico real, $u_{\ell}(r, \epsilon_0)$ é a solução da equação de Schrödinger radial, e C_{λ} são os coeficientes da combinação linear. Os coeficientes C_{λ} do átomo central são relacionados àqueles do átomo na célula \vec{n} pela condição de Bloch

$$C_{\lambda}(\vec{n}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} C_{\lambda} \quad (15.2.2)$$

onde \vec{k} é o vetor da onda na zona de Brillouin.

Na região II, a função de onda é a combinação linear

$$\psi_{II} = \sum_{\lambda} A_{\lambda} \psi_{\lambda} \quad (15.2.3)$$

das múltiplas ondas espalhadas

$$\psi_{\lambda} = \sum_{\vec{n}} i^{\ell} e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} Y_{\lambda}(\vec{r} - \vec{n}) n_{\ell}(k|\vec{r} - \vec{n}|) \quad (15.2.4)$$

A onda espalhada múltipla (15.2.5) é uma soma coerente de ondas com momento angular λ espalhado por todos os átomos no cristal. Os coeficientes desta soma são escolhidos de maneira que a condição de Bloch seja obedecida. Esta onda resolve a equação de Helmholtz

$$-\nabla^2 \psi_\lambda = K^2 \psi_\lambda \quad (15.2.5)$$

com autovalor K^2 . Portanto, a função da onda trial tem o seguinte conjunto de parâmetros variacionais. Os coeficientes C_λ da combinação linear (5.2.1) na região I, os coeficientes A_λ da combinação linear (5.2.3) na região II, a energia ϵ_0 definindo as funções radiais em I, e K , o número de onda definindo as funções de ondas espalhadas na região II

Para um potencial não constante ($\epsilon \neq K^2 + V_r$) e k deve ser determinado variacionalmente.

A onda múltipla espalhada (15.2.4) assume a forma

$$\psi_\lambda = i^\ell Y_\lambda(\vec{r}) \eta_\ell(Kr) + \sum_{\lambda'} G_{\lambda, \lambda'} i^{\ell'} j_{\ell'}(Kr) Y_{\lambda'}(\vec{r}) \quad (15.2.6)$$

na vizinhança da esfera do átomo central. A constante estrutura $G_{\lambda\lambda'}$ pode ser escrita em termos de integrais de Gaunt $I_\Lambda(\lambda', \lambda)$, [onde $\Lambda \equiv (L, M)$, $\lambda' \equiv (\ell', m')$, $\lambda \equiv (\ell, m)$]

$$G_{\lambda\lambda'} = 4\pi \sum_{\Lambda} I_\Lambda(\lambda', \lambda) \Gamma_\Lambda(\vec{k}, K) \quad , \quad (15.2.7)$$

onde

$$\Gamma_\Lambda(\vec{k}, K) = \frac{\cot(KR)}{(4\pi)^{1/2}} \delta_{\Lambda, 0} - \frac{4\pi}{\Omega K j_L(KR)} \sum_{\vec{g}} \left[\exp\left(-\frac{(|\vec{k}-\vec{g}|^2 - K^2)}{4G^2}\right) \right. \\ \left. / (|\vec{k}+\vec{g}|^2 - K^2) \right] j_L(|\vec{k}+\vec{g}|R) Y_\Lambda(\vec{k}+\vec{g}) \quad . \quad (15.2.8)$$

Na equação (15.2.8) a soma em \vec{g} estende sobre o reticulado recíproco. A onda espalhada múltipla da equação (15.2.4) pode ser escrita também como uma série no reticulado recíproco³⁰

$$\psi_{\lambda} = - \frac{4\pi}{K \Omega j_{\ell}(KR)} \sum_{\vec{g}} j_{\ell}(|\vec{k}+\vec{g}|R) Y_{\lambda}(\vec{k}+\vec{g}) \frac{e^{i(\vec{k}+\vec{g}) \cdot \vec{r}}}{(\vec{k}+\vec{g})^2 - K^2} \exp\left(\frac{K^2 - (\vec{k}+\vec{g})^2}{4G^2}\right) \quad (15.2.9)$$

Tendo definido a função de onda nas regiões I e II devemos usar agora o procedimento variacional para determinar o autovalor de energia e parâmetros variacionais. Na versão convencional do método de espalhamento múltiplo usamos a continuidade da função trial e sua derivada normal através da superfície esférica ou usamos a expressão variacional de Kohn e Rostoker¹¹. Ambos os procedimentos são inadequados no caso presente, porque a função de onda não é solução exata da equação de Schrödinger na região II. Portanto, recorreremos à expressão variacional usada no método APW da onda plana ampliada²⁰.

$$\begin{aligned} & \int_{II} \psi_{II}^* (H - \epsilon) \psi_{II} dv + \int_I \psi_I^* (H - \epsilon) \psi_I dv + \int ds (\partial_{\eta} \psi_I - \partial_{\eta} \psi_{II}) \cdot \\ & \cdot \psi_{II}^* + \int ds (\psi_{II} - \psi_I) \partial_{\eta} \psi_I^* + \sum_{\lambda} \mu_{\lambda} \int ds (\partial_{\eta} \psi_{II}^* - \partial_{\eta} \psi_I^*) \\ & \cdot Y_{\lambda}(\vec{r}) \int ds (\partial_{\eta} \psi_{II} - \partial_{\eta} \psi_I) Y_{\lambda}(\vec{r})^* = 0 \end{aligned} \quad (15.2.10)$$

Nesta equação, H é a Hamiltoniana, ∂_{η} significa a derivada normal dirigida para fora na superfície esférica, e μ_{λ} são números reais arbitrários. As integrais de superfície estendem sobre a esfera da célula central.

Assim, usando a expressão variacional (15.2.10) onde as funções de onda são definidas em termos de parâmetros variacionais A_{λ} , C_{λ} , K e ϵ_0 , e fazendo a zero a equação da variação da

equação (15.2.10) por uma variação arbitrária de C_λ , por A_λ , K e ϵ_0 fixos, obtemos²⁰

$$(\epsilon_0 - \epsilon) C_\lambda \left[\int_0^R r^2 \mu_\lambda(r, \epsilon_0)^2 dr + \mu'_\lambda(R, \epsilon_0) i^{-\ell} \right] \int ds Y_\lambda(\hat{r})^* \times$$

$$\times (\psi_{II} - \psi_I - R^2 \mu_\lambda \partial_\eta \psi_{II} + R^2 \mu_\lambda \partial_\eta \psi_I) = 0,$$

que satisfaz se $\epsilon_0 = \epsilon$ e

$$C_\lambda [\mu_\lambda(R, \epsilon_0) - \mu_\lambda R^2 \mu'_\lambda(R, \epsilon_0)] = A_\lambda [\eta_\ell(KR) - \mu_\lambda R^2 K \eta'_\ell(KR)] + \\ + [j_\ell(KR) - \mu_\lambda R^2 K j'_\ell(KR)] \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'} A_{\lambda'}. \quad (15.2.11)$$

A equação (15.2.11) simplifica consideravelmente se escolhemos

$$\mu_\lambda = j_\ell(KR) / R^2 K j'_\ell(KR). \quad (15.2.12)$$

Neste caso, a relação entre os coeficientes A_λ e C_λ torna-se

$$A_\lambda / C_\lambda = KR^2 [j_\ell(KR) u'_\ell(R, \epsilon_0) - K j'_\ell(KR) u_\ell(R, \epsilon_0)]. \quad (15.2.13)$$

Agora, variando A_λ , C_λ também varia. Fazendo a variação total a zero, obtemos²⁰

$$\sum_{\lambda'} (K \int_{II} \psi_\lambda^* (H - \epsilon) \psi_{\lambda'} dv + \frac{N_\ell}{J_\ell} \delta_{\lambda\lambda'} + G_{\lambda\lambda'}) A_{\lambda'} = 0 \quad (15.2.14)$$

onde

$$N_\ell = n_\ell(KR) u'_\ell(R, \epsilon_0) - K n'_\ell(KR) u_\ell(R, \epsilon_0), \quad (15.2.15)$$

$$J_{\ell} = j_{\ell}(KR) u'_{\ell}(R, \varepsilon_0) - K j'_{\ell}(KR) u_{\ell}(R, \varepsilon_0) \quad (15.2.16)$$

A equação (15.2.14) é semelhante à equação secular pa -
drão do método espalhamento múltiplo. A única novidade é o apare-
cimento de integral de volume na região II.

Variando K , $D \equiv d/dK$, para A_{λ} , C_{λ} , ε_0 , μ_{λ} fixos, da
equação (5.2.10), obtemos

$$\begin{aligned} D \int_{II} \psi_{II}^* (H - \varepsilon) \psi_{II} dv + \frac{1}{R^2} \sum_{\lambda} \left(\int dS (\partial_n \psi_I - \partial_n \psi_{II}) Y_{\lambda}(\vec{r})^* \right. \\ \left. \int dS (D \psi_{II}^* Y_I - \mu_{\lambda} R^2 \partial_n D \psi_{II}^*) Y_{\lambda}(\vec{r}) + \int dS D \psi_{II} Y_{\lambda}(\vec{r})^* \right. \\ \left. \int dS \partial_n \psi_I^* Y_{\lambda}(\vec{r}) - \int dS \partial_n D \psi_{II} Y_{\lambda}(\vec{r})^* \int dS \psi_I^* Y_{\lambda}(\vec{r}) \right) = 0 \end{aligned} \quad (15.2.17)$$

e

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda\lambda'} A_{\lambda}^* A_{\lambda'} (K(k^2 - \varepsilon)) \frac{d}{dK} \int_{II} \psi_{\lambda}^* \psi_{\lambda'} dv + K \frac{d}{dK} \int_{II} \psi_{\lambda}^* v(\vec{r}) \psi_{\lambda'} dv + \\ + \frac{1}{J_{\ell}} \frac{d}{dK} (K J_{\ell}) W_{\lambda\lambda'} + W_{\lambda\lambda'} \frac{1}{J_{\ell}} \frac{d}{dK} (K J_{\ell}) - \\ - 2R^2 K^3 \sum_{\lambda''} W_{\lambda\lambda''} z(\ell'') W_{\lambda''\lambda'} = 0 \end{aligned} \quad (15.2.18)$$

$$z(\ell) = RK j'_{\ell}(KR)^2 + j_{\ell}(KR) j'_{\ell}(KR) + [RK - \ell(\ell+1)/KR] j_{\ell}(KR)^2 \quad (15.2.19)$$

e

$$W_{\lambda\lambda'} = \int_{II} \psi_{\lambda}^* [K^2 - \varepsilon + v(\vec{r})] \psi_{\lambda'} dv \quad (15.2.20)$$

No caso especial, onde o potencial é constante na re -
gião II

$$v(\vec{r}) = v_{II} ,$$

-131-

A solução da equação é

$$K^2 = \epsilon - V_{II}$$

Portanto, a equação (15.2.14) se reduz à equação secular padrão do método de espalhamento. No caso geral, variando o potencial na região II acha-se os auto-valores ϵ de acordo com a equação (15.2.14).

Para cada par achado (ϵ, K) , pode-se calcular o valor médio do lado esquerdo da equação (15.2.17). Fazendo uma simples interpolação para um valor médio nulo, pode-se determinar o auto-valor de energia aproximado.

Desde que as integrais de volume aparecem nas equações (15.2.14) e (15.2.18), poderá ser feito o método marcadamente simples, pois achando a solução da equação (15.2.14) para um dado K é simplificada, desde que ϵ apareça somente multiplicando a integral de volume e no termo diagonal N_ℓ/J_ℓ^{201} .

16 - TERMOS NÃO ESFÉRICOS NO MODELO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO X_α

Embora o modelo de espalhamento X_α se mostre eficiente para moléculas poliatômicas maiores, a aproximação de potenciais esfericamente simétricos não é tão bom para moléculas menores¹⁸⁸. Evans e Keller¹⁸⁶, seguindo o trabalho de Boardman e colaboradores¹⁸⁷, mostraram que a teoria de espalhamento convencional pode ser generalizada incluindo os potenciais não esféricos.

Pettifor¹⁸⁸ estudou a importância destes termos não esféricos para moléculas diatômicas com ênfase particular no íon molecular de hidrogênio.

A molécula diatômica é dividida em três regiões fundamentais, como ilustrado na Figura 16.1. Nas regiões I e III, o potencial é expandido em harmônicos esféricos em torno do sítio do átomo e o centro da molécula respectivamente. Portanto podemos escrever¹⁸⁸,

$$V^\alpha(r) = \sum_{\ell} V_{\ell 0}^\alpha(r) Y_{\ell 0}(r) \quad , \quad (16.1)$$

onde $\alpha = I$ ou III . Como a molécula é axialmente simétrica, somente os termos com $m = 0$ contribuem na expansão. Escolhemos a direção de z ao longo de \vec{R} . Para íon molecular de hidrogênio, achamos

$$V_{\ell 0}^I(r) = -8\pi \{ \delta_{\ell 0} / r + 1/(2\ell+1) [r^\ell / R^{(\ell+1)}] \} Y_{\ell 0}^*(\pm R) \quad (16.2)$$

$$V_{\ell_0}^{III}(r) = \begin{cases} -[32\pi/(2\ell+1)] [R^\ell/(2r)^{\ell+1}] Y_{\ell_0}^*(R) & \text{para } \ell \text{ par} \\ 0 & \text{para } \ell \text{ ímpar} \end{cases} \quad (16.3)$$

Na equação (16.2), $Y_{\ell_0}^*(+R)$ se refere à região do potencial do lado esquerdo e $Y_{\ell_0}^*(-R)$ à região do lado direito. Devido à inversão da simetria da molécula é interessante notar que somente os valores pares de ℓ foram introduzidos no V^{III} . Na região II o potencial é aproximado pelo seu valor médio, pois a equação do Schrödinger molecular nesta região pode ser resolvida diretamente pelo uso de conhecimento da teoria do espalhamento. Para o íon molecular de hidrogênio tem-se¹⁸⁸

$$V^{II}(r) = -14/(3R) \quad . \quad (16.4)$$

Portanto, as equações (16.1) a (16.4) dão as expressões explícitas para o potencial H_2^+ e são exatas em qualquer região, exceto na região interestesfera II.

O modelo de espalhamento é baseado na configuração física de um elétron viajando na Região II (onde o potencial é constante) e sendo espalhado quando se encontram com os potenciais nas Regiões I e III. A resultante interferência conduz a estados estacionários somente para valores de energia particulares. Portanto, o problema de autovalor molecular pode ser resolvido, uma vez que temos conhecimento do comportamento referente a espalhamento de potenciais individuais V^α . Formalmente isto é descrito pela matriz de transição t^α , que pode ser expressa em termos de deslocamentos de fase de espalhamento n_ℓ^α . Procuramos por autofunções de espalhamento $\psi_k^\alpha(r, \epsilon)$ que satisfaz à equação de Schrödinger:

$$\{-\nabla^2 + V^\alpha(r)\} \psi_k^\alpha(r, \epsilon) = \epsilon \psi_k^\alpha(r, \epsilon) \quad (16.5)$$

junto com a condição de contorno onde elas se comportam assintoticamente conforme

$$\psi_{\vec{k}}(r, \epsilon) \approx \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) - 4\pi t_{\vec{k}\vec{k}'}^{\alpha}(\epsilon) \exp(ikr)/r, \quad (16.6)$$

onde $k^2 = \epsilon - V_{II}$. A matriz de transição t^{α} depende de ambos k e k' , as direções de feixes de elétron incidente e espalhada, respectivamente. Na representação do momentum angular pode-se escrever:

$$t_{\vec{k}\vec{k}'}^{\alpha}(\epsilon) = \sum_{LL'} t_{LL'}^{\alpha}(\epsilon) Y_L(k') Y_{L'}^*(k) \quad (16.7)$$

onde

$$t_{LL'}^{\alpha}(\epsilon) = - \int k^{-1} \exp(in_L^k) \sin n_L^k Y_L^*(k) Y_{L'}(k) d\Omega_k \quad (16.8)$$

L representa os números quânticos ℓ e m . Depois, desde que os deslocamentos de fases do potencial axialmente simétrico não depende do ângulo azimutal $\phi_{\vec{k}}$, a equação (16.8) é diagonal em m , portanto podemos escrever:

$$t_{LL'}^{\alpha}(\epsilon) = t_{LL}^{\alpha}(\epsilon) \delta_{mm'} \quad (16.9)$$

Segue-se da teoria de espalhamento generalizada de Evans e Keller que os autovalores moleculares são dados pela solução da equação determinantal

$$\left| \delta_{\alpha\beta} \delta_{LL'} - \sum_{L''} t_{LL''}^{\alpha}(\epsilon) G_{L''L'}^{\alpha\beta}(\vec{R}_{\alpha\beta}, \epsilon) \right| = 0 \quad (16.10)$$

onde $G_{LL'}^{\alpha\beta}$ são os elementos de matriz da função de Green apropriada

da para partícula única. Eles dependem somente da estrutura do cristal através de $R_{\alpha\beta}$ e garantem que as ondas espalhadas de sítios atômicos diferentes são misturadas corretamente.

Smith e Johnson¹¹⁶ usam apenas a contribuição de potenciais simétricos esféricos $V^\alpha(r)$, são: $V^I = -2/r - 2/R$ e $V^{III} = -4/r$. Nesta aproximação os deslocamentos de fase são independentes ambos de ϕ_k e θ_k . Portanto, da equação (16.8) temos:

$$t_{LL'}^\alpha(\epsilon) = t_\ell^\alpha(\epsilon) \delta_{LL'} \quad (16.11)$$

onde

$$t_\ell^\alpha(\epsilon) = -k^{-1} \exp(in_\ell^\alpha) \sin n_\ell^\alpha \quad (16.12)$$

Substituindo a equação (16.1) na equação (16.10), segue-se:

$$|\delta_{\alpha\beta} \delta_{LL'} [t_\ell^\alpha(\epsilon)]^{-1} - G_{LL'}^{\alpha\beta}(\vec{R}_{\alpha\beta}, \epsilon)| = 0 \quad (16.13)$$

No modelo de Pettifor procura-se soluções da equação (16.5) da forma

$$\psi^\alpha(r, \epsilon) = A \sum_\ell 4\pi Y_{\ell 0}^*(\vec{R}) \phi_{\ell 0}^\alpha(r, \epsilon) Y_{\ell 0}(r) \quad (16.14)$$

onde $Y_{\ell 0}(\vec{R}) = [(2\ell+1)/4\pi]^{1/2}$, e a direção de z é escolhida ao longo do eixo da molécula. Substituindo as eqs. (16.1) e (16.14) na equação (16.5), obtemos o seguinte conjunto de equações diferenciais acopladas:

$$\begin{aligned}
& \left\{ -(1/r^2) (d/dr) [r^2 (d/dr)] + \ell(\ell+1)/r^2 + (4\pi)^{-1/2} v_{00}^{\alpha-\epsilon} \right\} \phi_{\ell,0}^{\alpha}(r,\epsilon) \\
& = - \sum_{\ell'} \sum_{\ell'' \neq 0} [(2\ell'+1)/(2\ell+1)]^{1/2} \\
& \quad \times C_{\ell',\ell''}^{\ell,0} v_{\ell''}^{\alpha}(r) \phi_{\ell,0}^{\alpha}(r,\epsilon) \quad , \quad (16.15)
\end{aligned}$$

onde os coeficientes de Gaunt são dados por

$$C_{L',L''}^L = \int d\Omega Y_L^*(r) Y_{L'}(r) Y_{L''}(r) \quad . \quad (16.16)$$

Estas equações podem ser resolvidas analiticamente para $\alpha = I$, isto é, dentro das esferas inscritas.

Podemos gerar uma série inteira das soluções linearmente independentes de $\phi_{\ell,0}^{(1)}(r,\epsilon)$ que satisfará às condições de contornos diferentes. Em particular, podemos expandir a função de onda de espalhamento em termos destas soluções linearmente independentes, tal que possamos escrever

$$\begin{aligned}
\psi_k^I(r,\epsilon) &= \sum_i B_k^{(i)} \psi^{(i)}(r,\epsilon) \\
&= \sum_i \sum_L B_k^{(i)} 4\pi Y_L^*(R) \phi_L^{(i)}(r,\epsilon) Y_L(r) \quad , \quad (16.17)
\end{aligned}$$

onde os coeficientes $B_k^{(i)}$ são determinados comparando esta solução à forma assintótica. Boardman e outros mostraram que isto resulta da equação de matriz ambos para $B_k^{(i)}$ e deslocamento de fases n_L^k , pelos quais os elementos de matrizes $t_{LL'}(\epsilon)$ podem ser computados diretamente.

17 - O MODELO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO X_α COM DIVISÃO GENERALIZADA

O método de onda espalhada X_α (SWX_α), tem sido usado ex tensivamente na sua forma "muffin-tin" (MT).

Nesta seção discutiremos uma maneira alternativa do método de divisão generalizado (DG) proposto por Watari et al.¹⁸⁴⁻¹⁸⁵ para aumentar a realidade física do modelo MT generalizando a Teoria do Espalhamento Múltiplo X_α . O modelo proposto é matemati camente rigoroso e mantém a eficiência computacional do esquema original, baseando-se na generalização da teoria convencional na qual o método convencional MT de dividir o espaço molecular e man tendo estendidas as regiões atômicas vizinhas em aglomerados lo - cais.

O esquema da teoria DG é mostrado na Fig. 14.1. Os aglo merados locais são cercados pelas esferas adicionais (S) e novas regiões interatômicas aparecem dentro de cada esfera S, as quais chamaremos regiões IV. O potencial para esta região é considera do como constante. Interpretamos cada esfera S de duas maneiras alternativas. Quando aproximamos a esfera do lado externo (da Re gião II), podemos tratá-la como sendo uma esfera atômica desde que ignorados os detalhes internos. Quando aproximamos a superfí cie da esfera S do lado interior (Região IV), podemos tratá-la co mo uma esfera externa desde que ignorada a estrutura externa¹⁸⁵.

Como mostramos na Fig. 14.1, adotamos a seguinte sequên cia de ordem para numerar as esferas:

19) - a esfera externa é numerada por 1;

- 2º) - as esferas atômicas dentro da Região II (não pertencentes aos aglomerados locais);
- 3º) - as superfícies externas das esferas S (os aglomerados locais vistos como esferas atômicas da Região II);
- 4º) - a superfície interna de uma esfera particular S com as numerações mais baixas (aglomerado local visto como esfera externa da Região IV),
- 5º) - as esferas atômicas pertencendo ao aglomerado local particular definido por S no quatro;
- 6º) - repetir os quatro e quinto procedimentos a próxima esfera S com numeração mais baixa, até todos os aglomerados locais serem considerados.

As funções de onda nas regiões interatômicas devem satisfazer à equação de Schrödinger

$$(\nabla^2 + E - \bar{V}_\mu) \psi_\mu(\vec{r}) = 0$$

$$\mu = 0, 1, 2, \dots$$
(17.1)

onde \bar{V}_μ é o potencial constante em cada região interatômica; E é a energia dada em Rydberg; o índice μ refere-se à região interatômica II quando $\mu = 0$ e à região interatômica IV quando $\mu \neq 0$. Em cada região interatômica, a solução da equação (17.1) pode ser escrita numa expansão de ondas parciais multicentros¹⁸⁵

$$\psi_\mu(\vec{r}) = \sum_{p \in \omega_\mu} \sum_{\lambda} A_{\lambda} P_{f_{\lambda}}^p(K_{\mu} r_p) Y_{\lambda}(\hat{r}_p)$$
(17.2)

onde

$$f_{\ell}^p(K_{\mu} r_p) = \begin{cases} K_{\mu} j_{\ell}(K_{\mu} r_p) & , \quad p=1 \text{ ou } p=S_{\mu} , E < \bar{V}_{\mu} & (17.3a) \\ K_{\mu} n_{\ell}(K_{\mu} r_p) & , \quad p \in \omega_0^{US_0} \text{ ou } p \in \omega_{\mu} , E > \bar{V}_{\mu} & (17.3b) \\ (-1)^{\ell+1} K_{\mu} i_{\ell}(K_{\mu} r_p) & , \quad p=1 \text{ ou } p=S_{\mu} , E < \bar{V}_{\mu} & (17.3c) \\ (-1)^{\ell+1} K_{\mu} k_{\ell}^{(1)}(K_{\mu} r_p) & , \quad p \in \omega_0^{US_0} \text{ ou } p \in \omega_{\mu} , E < \bar{V}_{\mu} & (17.3d) \end{cases}$$

$$K_{\mu} = \begin{cases} V(E - \bar{V}_{\mu}) & , \quad E > \bar{V}_{\mu} & (17.4) \\ V(\bar{V}_{\mu} - E) & , \quad E < \bar{V}_{\mu} & (17.5) \end{cases}$$

$\vec{r}_p = \vec{r} - \vec{R}_p$, \vec{R}_p define o centro p ; $Y_{\lambda}(\hat{r}_p)$ é o harmônico esférico real; $\lambda = (\ell, m)$; $j_{\ell}(x)$ e $i_{\ell}(x)$ são funções de Bessel esféricas ordinária e modificada, respectivamente; $n_{\ell}(x)$ é uma função de Neuman esférica, $k_{\ell}^{(1)}$ é a função de Hankel esférica modificada do primeiro tipo; ω_{μ} é um conjunto de esferas atômicas pertencendo à região interatômica μ ; S_0 é um conjunto de aglomerados locais (esfera S) vistos da região II ($\mu = 0$), portanto vistos como esferas atômicas; S_{μ} enumera a superfície interna de uma esfera S pertencendo a S_0 (envolve a região interatômica μ); A_{λ}^p são coeficientes de expansão:

$$\bar{\omega}_{\mu} = \begin{cases} \omega_0^{US_0} & \text{esfera externa, se } \mu = 0 \\ \omega_{\mu}^{US_{\mu}} & \text{se } \mu \neq 0. \end{cases} \quad (17.6)$$

Os fatores K_{μ} e $(-1)^{\ell+1} K_{\mu}$ escritos explicitamente na equação (17.2.2) deixando a matriz secular DG na forma hermitiana.

Usando o teorema convencional da expansão de onda parcial a equação (17.2) pode ser escrita como expansão do centro único na vizinhança de um centro $q \in \bar{\omega}_{\mu}$ como¹⁸⁵

$$\begin{aligned} \psi_{\mu}(\vec{r}) = & \sum_{\lambda} \{ A_{\lambda}^{qp} f_{\lambda}^{qp}(K_{\mu} r_q) \\ & + \sum_{\substack{p \in \omega_{\mu} \\ p \neq q}} \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{qp} A_{\lambda'}^p g_{\lambda'}^{qp}(K_{\mu} r_q) \} Y_{\lambda m}(\hat{r}_q) \end{aligned} \quad (17.7)$$

onde

$$g_{\ell}^{qp}(K_{\mu} r_q) = \begin{cases} n_{\ell}(K_{\mu} r_q), & q=1 \text{ ou } q = S_{\mu}, \quad E > \bar{V}_{\mu} & (17.8a) \\ j_{\ell}(K_{\mu} r_q), & q \in \omega_0 US_0 \text{ ou } q \in \omega_{\mu}, \quad E > \bar{V}_{\mu} & (17.8b) \\ k_{\ell}(K_{\mu} r_q), & q=1 \text{ ou } q=S_{\mu}, \quad E < \bar{V}_{\mu} & (17.8c) \\ i_{\ell}(K_{\mu} r_q), & q \in \omega_0 US_0 \text{ ou } q \in \omega_{\mu}, \quad E < \bar{V}_{\mu} & (17.8d) \end{cases}$$

$$G_{\lambda\lambda'}^{qp} = 4\pi K_{\mu} (1 - \delta_{pq}) \sum_{\lambda} I_{\lambda}(\lambda' | \lambda) Y_{\lambda}(\hat{R}_{qp}) \phi_L^{qp}(K_{\mu} R_{qp}) \quad (17.9)$$

com

$$\phi_L^{qp}(K_{\mu} R_{qp}) = \begin{cases} i^{\ell'+L-\ell} n_L(K_{\mu} R_{qp}), & q, p \in \omega_0 US_0 \text{ ou } q, p \in \omega_{\mu}, \quad E > \bar{V}_{\mu} & (17.10a) \\ i^{\ell'+L-\ell} j_L(K_{\mu} R_{qp}), & \left\{ \begin{array}{l} q=1 \text{ ou } p=1 \text{ quando } q, p \in \bar{\omega}_0 \\ q=S_{\mu} \text{ ou } p=S_{\mu} \text{ quando } q, p \in \bar{\omega}_{\mu} \end{array} \right\} E > \bar{V}_{\mu} & (17.10b) \\ (-1)^{\ell'+\ell} k_L^{(1)}(K_{\mu} R_{qp}), & q, p \in \omega_0 US_0 \text{ ou } q, p \in \omega_{\mu}, \quad E < \bar{V}_{\mu} & (17.10c) \\ (-1)^{\ell'+\ell} i_L(K_{\mu} R_{qp}), & \left\{ \begin{array}{l} q=1 \text{ ou } p=1 \text{ quando } q, p \in \bar{\omega}_0 \\ q=S \text{ ou } p=S \text{ quando } q, p \in \bar{\omega}_{\mu} \end{array} \right\} E < \bar{V}_{\mu} & (17.10d) \\ 0 & \text{se } q \in \bar{\omega}_{\mu} \text{ e } p \in \bar{\omega}_{\mu}, \quad \mu \neq \nu & (17.10e) \end{cases}$$

As funções de onda dentro de esferas atômicas e fora da esfera externa são escritas como:

$$\psi^p(\vec{r}_p) = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{pU} Y_{\lambda}(\hat{r}_p) \quad (17.11)$$

onde $U_{\ell}^p(r_p, E)$ são soluções numéricas da equação de Schrödinger radial para o potencial esférico médio $V^p(r_p)$ e a energia E dada. Os coeficientes C^p são relacionados a A^p através da equação:

$$A_{\lambda}^p = (1 - 2\delta_{p1}) b_p^2 W[g_{\ell}^p(K_{\mu} b_p), U_{\ell}^p(b_p, E)] C_{\lambda}^p \quad (17.12)$$

para $p = 1$ ou $p \in \omega_{\mu}$, $\mu = 0, 1, 2, \dots$ [1].

O parâmetro b_p é o raio da esfera p e $W[f(x), g(x)]$ refere-se ao Wronskiano de duas funções $f(x)$ e $g(x)$.

A continuidade das funções de onda (e suas derivadas normais e seus contornos) da Região II ($\mu = 0$ na eq. (17.5)) com a Região atômica $q \in \omega_0$, ou na região extramolecular, leva ao conjunto de equações¹⁸⁵

$$t_{p\ell}^{-1} A_{\lambda}^q + \sum_{\substack{p \in \omega_0 \\ p \neq q}} \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{qp} A_{\lambda'}^p = 0 \quad , \quad (17.13)$$

$$q = 1 \quad \text{ou} \quad q \in \omega_0$$

As mesmas condições para as funções de onda nos contornos da Região IV ($\mu \neq 0$ na equação (17.5)) e Região atômica $q \in \omega_0$, $\mu \neq 0$, leva às equações:

$$t_{q\ell}^{-1} A_{\lambda}^q + \sum_{\substack{p \in \omega_{\mu} \\ p \neq q}} \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{qp} A_{\lambda'}^p = 0 \quad (17.14)$$

$$q \in \omega_{\mu}$$

As equações (17.13) e (17.14) são exatamente iguais às aquelas do método de espalhamento múltiplo convencional, e a única diferença sendo a soma sobre os centros de espalhamento que pertencem às regiões interatômicas diferentes.

Os elementos de matriz diagonal, $t_{q\ell}^{-1}$, são inverso de \underline{a}_m

plitudes de espalhamento relativa da onda parcial ℓ -ésima de energia E , dada por

$$t_{q\ell}^{-1} = \frac{W[U_{\ell}^q(b_q, E), f_{\ell}^q(k_{\mu} b_q)]}{W[U_{\ell}^q(b_q, E), q_{\ell}^q(k_{\mu} b_q)]} \quad q \in \omega_{\mu}, \mu = 0, 1, 2, \dots \quad (17.15)$$

Os elementos fora da diagonal $G_{\lambda\lambda}^{qp}$, são chamados fatores de estrutura e são simétricos (hermitianos).

Devemos também requerer a continuidade de funções de onda e suas derivadas nas superfícies da esfera S . Na vizinhança da esfera S , denotada por β , cercando a região μ , temos a componente λ de funções de onda¹⁸⁵

$$A_{\lambda}^{\beta} f_{\ell}^{\beta}(K_0 r_{\beta}) + g_{\ell}^{\beta}(K_0 r_{\beta}) \sum_{\substack{p \in \omega_0 \\ p \neq \beta}} \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{\beta p} A_{\lambda'}^p, \quad (17.16)$$

no lado externo e

$$A_{\lambda}^{S_{\mu}} f_{\ell}^{S_{\mu}}(K_{\mu} r_{\beta}) + g_{\ell}^{S_{\mu}}(K_{\mu} r_{\beta}) \sum_{p \in \omega_{\mu}} \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{S_{\mu} p} A_{\lambda'}^p, \quad (17.17)$$

no lado interno da mesma esfera.

Impondo a continuidade das expressões (17.5) e (17.6) e suas derivadas normais na superfície da esfera S ($r_{\beta} = b_{\beta}$), e eliminando o termo

$$\sum_{p \in \omega_{\mu}} \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{S_{\mu} p} A_{\lambda'}^p,$$

temos

$$t_{\beta\ell}^{-1} A_{\lambda}^{\beta} + \sum_{\substack{p \in \omega_0 \\ p \neq \beta}} \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{\beta p} A_{\lambda'}^p + I_{\lambda}^{\beta S_{\mu}} A_{\lambda}^{S_{\mu}} = 0 \quad (17.18)$$

-143-

onde

$$t_{\beta\ell}^{-1} = \frac{W[g_{\ell}^{S_{\mu}}(K_{\mu}b_{\beta})f_{\ell}^{\beta}(K_0b_{\beta})]}{W[g_{\ell}^{S_{\mu}}(K_{\mu}b_{\beta}),g_{\ell}^{\beta}(K_0b_{\beta})]} \quad (17.19)$$

e

$$I_{\lambda}^{BS_{\mu}} = \frac{1}{b_{\beta}^2 W[g_{\ell}^{S_{\mu}}(K_{\mu}b_{\beta}),g_{\ell}^{\beta}(K_0b_{\beta})]} \quad (17.20)$$

O mesmo procedimento com a eliminação do termo

$$\sum_{\substack{p \in \omega_0 \\ p \neq \beta}} \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{\beta p} A_{\lambda'}^p$$

leva às equações:

$$I_{\lambda}^{S_{\mu\beta}} A_{\lambda}^{\beta} + t_{S_{\mu\ell}}^{-1} A_{\lambda}^{S_{\mu}} + \sum_{p \in \omega_{\mu}} \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}^{S_{\mu p}} A_{\lambda'}^p = 0 \quad (17.21)$$

onde

$$t_{S_{\mu\ell}}^{-1} = \frac{W[f_{\ell}^{S_{\mu}}(K_{\mu}b_{\beta}),g_{\ell}^{\beta}(K_0b_{\beta})]}{W[g_{\ell}^{S_{\mu}}(K_{\mu}b_{\beta}),g_{\ell}^{\beta}(K_0b_{\beta})]} \quad (17.22)$$

$$I_{\lambda}^{S_{\mu\beta}} = I_{\lambda}^{BS_{\mu}} \quad (17.23)$$

As equações (17.18) e (17.21) são equações do método convencional, exceto para os fatores de acoplamento $I_{\lambda}^{BS_{\mu}}$ e $I_{\lambda}^{S_{\mu\beta}}$. A equação (17.18) mostra que as esferas S envolvendo os aglomerados locais podem ser vistos como esferas atômicas se ignorarmos a sua estrutura

ra interna. Na mesma forma a equação (17.21) nos permite ver a mesma esfera como uma esfera externa ao aglomerado local se ignorarmos a estrutura externa¹⁸⁵.

Os termos $t_{\beta\ell}^{-1}$ e $t_{S\mu\beta}^{-1}$ tem o mesmo papel como $t_{q\ell}^{-1}$ no $r_{\beta} = b_{\beta}$. Os termos $I_{\lambda}^{\beta S}$ e $I_{\lambda}^{S\mu\beta}$ acoplam as regiões interatômicas II e IV e são chamados fatores de acoplamento.

Tem-se então um conjunto completo de equações homogêneas lineares compondo uma equação secular para a teoria DG. Estas equações são dadas por (17.13), (17.14), (17.18) e (17.21). Partindo destas podemos obter a estrutura geral da matriz secular do método de DG.

Já que os fatores de estrutura são simétricos (hermitianos), devido à equação (17.22), a matriz secular de DG é hermitiana, segue-se então que existe apenas autovalores reais correspondendo aos zeros do determinante associado.

18 A EXTENSÃO DO MODELO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO X_α PARA CRISTAIS

18.1 Introdução

O método de espalhamento múltiplo X_α é muito dependente da aproximação "muffin-tin" (MT) para o potencial. Nas aplicações autoconsistentes do método a densidade de carga média usada para encontrar o potencial também tornam-se MT. Esta aproximação adicional não é necessária e a continuação será discutido o trabalho de Ferreira et al. sobre os efeitos das densidades de carga MT¹⁹⁷

Cálculos autoconsistentes de estrutura de bandas requerem geralmente um tempo grande de computação. Por esta razão é muito popular calcular propriedades cristalinas usando pequenos aglomerados de átomos dispostos como no cristal. A habilidade de aglomerados para descrever o cristal depende de como podem ser bem localizados em pequenos volumes os orbitais ocupados do cristal. Os orbitais localizados do cristal são estados Wannier cujo alargamento no espaço é inversamente proporcional à energia dos "gaps" das bandas. Portanto, podemos esperar obter uma boa descrição do aglomerado em isolante e semi-condutores de "gap" grande.

18.2 Descrição do modelo

Em modelos como o MSX_α não é determinada a verdadeira densidade eletrônica

$$\rho(r) = \sum \phi_i^* \phi_i \quad (18.2.1)$$

e sim a versão MT ($\bar{\rho}$) da densidade. O traço superior ($-$) indica média "muffin-tin". Para uma dada média MT $\bar{\rho}$ de ρ , podemos assumir diferentes funções de densidade eletrônica $n(i)$ para a qual

$$\bar{n}(r) = \bar{\rho}(r) \quad (18.2.2)$$

No procedimento convencional do Método MSX α , assume-se que a densidade eletrônica é igual à média MT da densidade verdadeira¹⁹⁷

$$n(r) = \bar{\rho}(r) \quad (18.2.3)$$

Para tratar aproximações mais gerais precisa-se de um funcional de energia da densidade assumida $n(i)$ e a densidade verdadeira $\rho(r)$, o qual, no extremo, conduz à equação

$$n(r) = \rho(r) \quad (18.2.4)$$

Isto é demonstrado no trabalho de Ferreira et al.¹⁹⁷.

Assumimos uma densidade eletrônica $n(r)$ como a soma de densidades esfericamente simétricas n_p centrada nos átomos e no centro molecular

$$n(r) = n_0(r_0) + \sum_p n_p(r_p) \quad (18.2.5)$$

r_p é a distância ao núcleo p e r_0 é a distância ao centro da molécula. Para r_p maior que o raio b_p da p -ésima esfera assume-se que

$$n_p(r) = \frac{\alpha_p^2 A_p}{4\pi r} e^{-\alpha_p r} \quad (r > b_p) \quad (18.2.6)$$

A densidade $n_0(r_0)$ é assumida ser uma constante n_{II} dentro da esfera de raio b_0 que envolve a molécula. Fora da esfera, $n_0(r)$ deve ser tal que quando somado a parte esfericamente simétrica da equação (18.2.6) resulta na densidade $\bar{\rho}_0(r)$ na região exterior.

$$n_0(r) = n_{II} \quad (r < b_0) \quad (18.2.7)$$

$$= \bar{\rho}_0(r) - \sum_p \frac{\alpha_p^2 A_p}{4\pi} \frac{e^{-\alpha_p r}}{r} \frac{\sinh \alpha_p R_{p0}}{\alpha_p R_{p0}} \quad (r > b_0) \quad (18.2.8)$$

onde R_{p0} é a distância do núcleo p ao centro molecular. Dentro da esfera p $n_p(r)$ deve ser tal que quando somado a parte esférica dos outros $n_q(r)$ e n_{II} , resulte em $\bar{\rho}_p(r)$

$$n_p(r) = \bar{\rho}_p(r) - n_{II} - \sum_{q \neq p} \frac{\alpha_q^2 A_q}{4} \frac{e^{-\alpha_q R_{pq}}}{R_{pq}} \frac{\sinh \alpha_q r}{q^r} \quad (18.2.9)$$

onde R_{pq} é a distância entre o núcleo p e q . Seja B_p o número atômico Z_p menos a carga eletrônica integrada correspondente a densidade $n_p(r)$

$$B_p = Z_p - 4\pi \int_0^{b_p} r^2 n_p(r) dr - \alpha_p^2 A_p \int_{b_p}^{\infty} r e^{-\alpha_p r} dr \quad (18.2.10)$$

Seja \bar{B}_p a quantidade correspondente quando a densidade eletrônica assumida é MT

$$\alpha_p \rightarrow \infty \quad (18.2.11)$$

Então

$$\hat{n}_{II} = \bar{\rho}_{II} \quad (18.2.12)$$

a densidade média na região interestelar e

$$n_p(r) = \bar{\rho}_p(r) - \bar{\rho}_{II} \quad (18.2.13)$$

Portanto

$$\bar{B}_p = Z_p - 4 \int_0^{b_p} r^2 [\bar{\rho}_p(r) - \bar{\rho}_{II}] dr \quad (18.2.14)$$

Fazendo

$$D_p = B_p - \bar{B}_p \quad (18.2.15)$$

$$A_p = n_{II} - \bar{\rho}_{II} \quad (18.2.16)$$

obtem-se

$$D_p = \frac{4}{3} \pi b_p^3 A_0 - e^{-\alpha_p b_p} p (1 + \alpha_p b_p) + \sum_{q \neq p} A_q \frac{e^{-\alpha_q R_{pq}}}{\alpha_q R_{pq}} [\alpha_q b_p \cosh \alpha_q b_p - \sinh \alpha_q b_p] \quad (18.2.17)$$

$$0 = \sum_p D_p - \frac{4}{3} \pi b_0^3 A_0 + \sum_p A_p \frac{\sinh \alpha_p R_{p0}}{\alpha_p R_{p0}} (1 + b_0 \alpha_p) e^{-b_0 \alpha_p} \quad (18.2.18)$$

os quais juntos determinam A_0 e D_p , para um dado A_p e d_p ...

$$\bar{V}[n] - \bar{V}[\bar{n}] \quad (18.2.19)$$

nas diferentes regiões são

(1) na região exterior

$$s_0 = 0 \quad (18.2.20)$$

(2) Na esfera atômica p

$$\begin{aligned}
 s_p = & 2\alpha_p A_p e^{-\alpha_p b_p} - \sum_{q \neq p} 2A_q \frac{e^{-\alpha_q R_{pq}}}{R_{pq}} \cosh \alpha_q b_p \\
 & - 2 \sum_{q \neq p} \frac{D_q}{R_{pq}} + 4\pi A_0 (b_0^2 - \frac{1}{3} R_{p0}^2 - b_p^2) - 2 \sum_q A_q \frac{\sinh \alpha_q R_{q0}}{R_{q0}} e^{-\alpha_q b_0}
 \end{aligned}
 \quad (18.2.21)$$

(3) Na região interesfera, sendo Ω_{II} o volume desta região¹⁹⁷

$$\begin{aligned}
 \Omega_{II} s_{II} = & \frac{16\pi^2}{15} \left(\sum_p b_p^5 - b_0^5 \right) A_0 + 4\pi b_0^2 \Omega_{II} A_0 \\
 & + \frac{16\pi^2}{9} A_0 \sum_p b_p^3 R_{p0}^2 - 2\Omega_{II} \sum_p A_p \frac{\sinh \alpha_p R_{p0}}{R_{p0}} e^{-\alpha_p b_0} \\
 & + 8\pi \sum_p A_p \frac{\sinh \alpha_p R_{p0}}{\alpha_p R_{p0}} \frac{1 + \alpha_p b_0}{\alpha_p} e^{-\alpha_p b_0} + 4\pi \sum_p D_p (b_p^2 + \frac{1}{3} R_{p0}^2 - b_0^2) \\
 & + \frac{8\pi}{3} \sum_p b_p^3 \sum_{q \neq p} \frac{D_q}{R_{pq}} 8\pi \sum_p A_p \frac{1 + \alpha_p b_p}{\alpha_p} e^{-\alpha_p b_p} \\
 & + 8\pi \sum_p \sum_{q \neq 0} A_q \frac{e^{-\alpha_q R_{pq}}}{\alpha_q R_{pq}} \frac{\alpha_q b_p \cosh \alpha_q b_p - \sinh \alpha_q b_p}{\alpha_q^2}
 \end{aligned}
 \quad (18.2.22)$$

Estas equações, junto com (18.2.16) e (18.2.17) determinam os parâmetros importantes que são os deslocamentos no potencial. Para um dado valor de α_p podemos eleger A_p de forma que os n_p são funções contínuas no b_p . Colocando os valores de (18.2.5) a (18.2.8) no b_p , tem-se

$$\begin{aligned}
4\pi b_p^3 [\bar{\rho}_p(b_p) - \bar{\rho}_{II}] &= 4\pi b_p^3 A_0 + b_p^2 \alpha_p^2 e^{-\alpha_p b_p} A_p \\
&+ \sum_{q \neq p} b_p^3 \alpha_q \frac{\sinh \alpha_q b_p}{\alpha_q b_p} \frac{e^{-\alpha_q b_p}}{\alpha_q R_{pq}} A_q
\end{aligned}
\quad (18.2.23)$$

onde

$$M(R) = \lim_{G \rightarrow \infty} \left\{ \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{g \neq 0} \cos g \cdot R \frac{e^{-g^2/4G^2}}{g^2} - \frac{\pi}{G^2 \Omega} \right\} \quad (18.2.24)$$

para $R \neq 0$, e

$$M(0) = \lim_{G \rightarrow \infty} \left\{ \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{g \neq 0} \frac{e^{-g^2/4G^2}}{g^2} - \frac{\pi}{G^2 \Omega} - \frac{2G}{\sqrt{\pi}} \right\} \quad (18.2.25)$$

e

$$\begin{aligned}
\Omega_{II} s_{II} &= 8\pi \sum_p \left\{ \frac{D_p b_p^2}{2} + \frac{b_p^3}{3} \sum_q D_q M(R_{pq}) - \frac{A_p}{\alpha_p^2} e^{-\alpha_p b_p} (1 + \alpha_p b_p) \right. \\
&\quad \left. + \sum_q \frac{A_q}{2} F(\alpha_q, R_{pq}) [\alpha_q b_p \cosh \alpha_q b_p - \sinh \alpha_q b_p] \right\}
\end{aligned}
\quad (18.2.26)$$

Em substituição da equação (18.2.21) a continuidade da densidade $n_p(r)$ implica

$$\begin{aligned}
A\pi b_p^3 [\bar{\rho}_p(b_p) - \bar{\rho}_{II}] &= b_p^2 \alpha_p^2 e^{-\alpha_p b_p} A_p + \sum_{q \neq p} b_p^2 \alpha_q^2 F(\alpha_q, R_{pq}) \sinh \alpha_q b_p A_q
\end{aligned}
\quad (18.2.27)$$

No cálculo da estrutura de banda do aglomerado, espera-se que as bandas de energia do aglomerado sejam boas imagens das bandas de cristal infinito, isto é, o aglomerado conserva aquelas características de bandas do cristal que possua uma forte característica local e que resulta das interações curtas.

Quando é bem testado, o cálculo do aglomerado é um método rápido na determinação da estrutura de banda eletrônica e, é de confiança, o cálculo do aglomerado tem muitas vantagens. O cálculo do aglomerado torna-se especialmente simples e rápido dentro do formalismo do método de espalhamento múltiplo, sendo um método preciso desde que os efeitos do potencial "muffin-tin" sejam pequenos¹⁹⁴.

O cálculo do campo autoconsistente requer uma solução simultânea de equações diferenciais. A equação de Schrödinger resolvida para cada elétron, e a equação de Poisson. No procedimento de Brescansin e Ferreira, a equação de Poisson é resolvida num cristal infinito, usando as densidades de cargas de átomos internos do aglomerado como densidades de cargas representativas do cristal¹⁹⁴. No Método de Espalhamento Múltiplo estas densidades de cargas estão no formato "muffin-tin" e a solução da equação de Poisson no cristal infinito não apresenta dificuldade especial. O potencial "muffin-tin" obtido é usado na equação de Schrödinger para o aglomerado, e deve-se cercar o aglomerado de átomos por uma barreira de potencial de maneira que pode-se confinar os elétrons na região onde o potencial é bem definido.

Consideremos o Hamiltoniano mono-eletrônico¹⁹⁴

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + A \sum_n \sum_{|\vec{r}| > R_0} \hat{P}_n, \vec{r} \quad (18.2.28)$$

onde \hat{H}_0 é a Hamiltoniana para um elétron no cristal infinito e

A é um número grande e positivo. A soma em n é a soma sobre as bandas do cristal infinito, enquanto a soma $\vec{\ell}$ é sobre os vetores de reticulados onde os seus módulos são maiores que o raio R_0 . Finalmente, $\hat{P}_{n,\vec{\ell}}$ é o operador de projeção que projeta dentro do estado de função de Wannier da banda n centrada no sítio $\vec{\ell}$. Na representação de coordenadas, pode-se escrever:

$$\hat{P}_{n,\vec{\ell}}\psi(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' a_n(\vec{r}-\vec{\ell}) a_n(\vec{r}'-\vec{\ell})^* \psi(\vec{r}') \quad (18.2.29)$$

onde $a_n(\vec{r}-\vec{\ell})$ são funções de Wannier.

É conveniente definir as funções de Wannier de forma que tenha largura mínima definida por¹⁹⁸

$$W_n^2 = \int d^3\vec{r} a_n(\vec{r})^* \cdot r^2 a_n(\vec{r}) \quad (18.2.30)$$

O efeito do segundo termo na equação (12.2.28) surge da energia do elétron se se expuser fora da esfera de raio R_0 .

Agora, vamos supor que desejamos achar as autofunções e autovalores da equação (12.2.28). Já que a Hamiltoniana comuta com o operador de projeção de bandas, temos

$$\hat{H}\hat{P}_n = \hat{P}_n\hat{H} \quad (18.2.31)$$

onde

$$\hat{P}_n = \sum_{\vec{\ell}} \hat{P}_{n,\vec{\ell}}$$

cada autoestado de \hat{H} é a combinação de estados de Bloch de uma banda única. Na representação de Wannier, a matriz secular de Hamiltoniana \hat{H} da equação (18.2.31) assume a seguinte forma¹⁹⁴

-153-

$$\hat{H} = \left| \begin{array}{c|c} \langle \vec{\ell} | \hat{H}_0 | \vec{\ell}' \rangle & \langle \vec{\ell} | \hat{H}_0 | \vec{\ell}'' \rangle \\ \hline \langle \vec{\ell}'' | \hat{H}_0 | \vec{\ell}' \rangle & \langle \vec{\ell}'' | \hat{H}_0 | \vec{\ell}''' \rangle \\ & + A \delta_{\vec{\ell}'', \vec{\ell}'''} \end{array} \right| \quad (18.2.32)$$

Esta matriz se divide nas seguintes quatro submatrizes: a submatriz diagonal do lado esquerdo da parte superior se refere aos estados de função Wannier interna

$$|\vec{\ell}|, |\vec{\ell}'| < R_0, \quad (18.2.33)$$

a submatriz aiagonal do lado direito da parte inferior se refere às funções de Wannier, ou

$$|\vec{\ell}''|, |\vec{\ell}'''| > R_0, \quad (18.2.34)$$

enquanto as matrizes fora da diagonal misturam-se aos estados de função Wannier externas com as internas. Se A é suficientemente grande, a equação determinantal da matriz na Equação pode ser resolvida pela teoria da perturbação. Fazendo

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}$$

onde

$$\hat{H}^{(0)} = \left| \begin{array}{c|c} \langle \vec{\ell} | \hat{H}_0 | \vec{\ell}' \rangle & 0 \\ \hline 0 & \langle \vec{\ell}'' | \hat{H}_0 | \vec{\ell}''' \rangle \\ & + A \delta_{\vec{\ell}'', \vec{\ell}'''} \end{array} \right| \quad (18.2.35)$$

obtemos

$$\hat{V} = \left| \begin{array}{c|c} 0 & \langle \vec{\ell} | \hat{H}_0 | \vec{\ell}'' \rangle \\ \hline \langle -\vec{\ell}'' | \hat{H}_0 | \vec{\ell}' \rangle & 0 \end{array} \right| \quad (18.2.36)$$

Os autovalores de $\hat{H}^{(0)}$ são os autovalores discretos de submatriz esquerda da parte superior e os autovalores contínuos de submatriz infinito do lado direito da parte inferior.

O efeito da perturbação de \bar{V} é desprezível se A é grande. Portanto, da expansão de perturbação de segunda ordem sabe-se que \bar{V} desloca os autovalores de $\hat{H}^{(0)}$ por¹⁹⁴

$$\frac{|\langle \vec{\ell} | \hat{H}_0 | \vec{\ell}'' \rangle|^2}{A} \quad (18.2.37)$$

Agora, os elementos de matriz fora da diagonalidade \hat{H}_0 têm uma ordem de magnitude da largura da banda B . Portanto, se A é bem maior que a largura da banda, a perturbação de \bar{V} pode ser desprezada e os autovalores de \hat{H} coincidirão com aqueles de $\hat{H}^{(0)}$.

Em qualquer cálculo da glomerado estamos interessados no espectro discreto feito de estados contínuos da banda. De acordo com o argumento anterior, se o cálculo de aglomerados é feito com a Hamiltoniana da Equação (18.2.28), e desde que A seja muito maior que a largura da banda, os estados discretos são combinações exatas de funções de Wannier internas de uma banda única, isto é:

$$\psi^{(0)}(\vec{r}) = \sum_{|\vec{\ell}| < R_0} \alpha(\vec{\ell}) a_n(\vec{r} - \vec{\ell}) \quad (18.2.38)$$

19 A EXTENSÃO DO MÉTODO X_α PARA IMPUREZAS EM CRISTAIS

19.1 Introdução

Quando o problema de uma única impureza numa matriz isolante é considerado, a intenção comum é obter os estados localizados que estão associados com a impureza e cujas energias estão dentro do "gap" de energia do hóspede¹⁹⁹. Para estados de impurezas rasos, a aproximação da massa efetiva oferece uma forma de determinar estes estados. No entanto, esta aproximação não é válida para obter-se estados de impurezas fundos. Entre os procedimentos teóricos desenvolvidos para determinar estes estados o mais simples é o do método de aglomerado no qual o ambiente cristalino da impureza é representado por um número finito de átomos, cujas posições relativas correspondem às posições que ocupariam na rede cristalina. A estrutura eletrônica do aglomerado finito de átomos é obtido autoconsistentemente pelos métodos da química quântica. Em alguns casos, a redução do cristal infinito a um pequeno aglomerado de átomos não preserva os estados e os enormes aglomerados são necessários para reproduzir as bandas corretamente. Uma exceção é o método de aglomerado cristalino (Brescansen e Ferreira¹⁹⁵, Guimarães e Ferreira¹⁹⁴) porque no procedimento autoconsistente o espectro de energia consiste em não misturar os estados e a estrutura de aglomerado eletrônico torna-se uma representação correta da cristalina.

Guimarães¹⁹⁹ estende o método de aglomerado cristalino ao problema de simular a estrutura eletrônica de defeitos localizados em semicondutores..

19.2 - DESCRIÇÃO DO MODELO

Na representação do aglomerado cristalino do cristal perfeito, o Hamiltoniano monoelétrônico é escrito como^{194,199}

$$H' = \hat{H}_0 + A\theta(r-R_0) \quad (19.2.1)$$

onde

$$\hat{H}_0 = \nabla^2 + V_0(r) \quad (19.2.2)$$

e o Hamiltoniano que atua sobre os elétrons no cristal, A é um número grande e positivo e R_0 é o raio do aglomerado.

Na representação Wannier, a matriz secular H' é dada por:

$$\hat{H}' = \begin{vmatrix} \langle \vec{l} | \hat{H}_0 | \vec{l}' \rangle & \langle \vec{l} | \hat{H}_0 | \vec{l}''' \rangle \\ +A\langle \vec{l} | \theta(r-R_0) | \vec{l}' \rangle & +A\langle \vec{l} | \theta(r-R_0) | \vec{l}''' \rangle \\ \hline \langle \vec{l}'' | \hat{H}_0 | \vec{l}' \rangle & \langle \vec{l}'' | \hat{H}_0 | \vec{l}''' \rangle \\ +A\langle \vec{l}'' | \theta(r-R_0) | \vec{l}' \rangle & +A\langle \vec{l}'' | \theta(r-R_0) | \vec{l}''' \rangle \end{vmatrix} \quad (19.2.3)$$

Pode-se reescrever a eq. (19.2.3) como

$$\hat{H}' = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}' \quad (19.2.4)$$

onde

$$\hat{V}' = \begin{vmatrix} A\langle \vec{l} | \theta(r-R_0) | \vec{l}' \rangle & \langle \vec{l} | \hat{H}_0 | \vec{l}''' \rangle \\ \hline \langle \vec{l}'' | \hat{H}_0 | \vec{l}' \rangle & A\langle \vec{l}'' | \theta(r-R_0) | \vec{l}''' \rangle \\ +A\langle \vec{l}'' | \theta(r-R_0) | \vec{l}' \rangle & -A\delta_{\vec{l}'', \vec{l}'''} \end{vmatrix} \quad (19.2.5)$$

$$\hat{H}^{(0)} = \begin{vmatrix} \langle \vec{\ell} | \hat{H}_0 | \vec{\ell}' \rangle & 0 \\ \hline 0 & \langle \vec{\ell}'' | \hat{H}_0 | \vec{\ell}''' \rangle + A \delta_{\vec{\ell}''; \vec{\ell}'''} \end{vmatrix} \quad (19.2.6)$$

Depois, até a teoria da perturbação de segunda ordem, pode-se ter os elementos da matriz secular para estados discretos de \hat{H}' dado por:

$$\begin{aligned} (\hat{H}')_{\vec{\ell}, \vec{\ell}'} &= (\hat{H}^{(0)})_{\vec{\ell}, \vec{\ell}'} \\ &+ \frac{1}{A} \sum_{|\vec{\ell}''| > R_0} \langle \vec{\ell} | \hat{H}_0 | \vec{\ell}'' \rangle \langle \vec{\ell}'' | \hat{H}_0 | \vec{\ell}' \rangle \\ &+ A \langle \vec{\ell} | \theta(r-R_0) | \vec{\ell}' \rangle \\ &+ A \sum_{|\vec{\ell}''| > R_0} \langle \vec{\ell} | \theta(r-R_0) | \vec{\ell}'' \rangle \langle \vec{\ell}'' | \theta(r-R_0) | \vec{\ell}' \rangle \\ &+ \sum_{|\vec{\ell}''| > R_0} \{ \langle \vec{\ell} | \hat{H}_0 | \vec{\ell}'' \rangle \langle \vec{\ell}'' | \theta(r-R_0) | \vec{\ell}' \rangle \\ &+ \langle \vec{\ell} | \theta(r-R_0) | \vec{\ell}'' \rangle \langle \vec{\ell}'' | \hat{H}_0 | \vec{\ell}' \rangle \} \end{aligned} \quad (19.2.7)$$

Os primeiros dois termos da Eq. (19.2.7) permitem que se A é muito mais larga que a largura da banda, a perturbação correspondente é desprezível^{194, 199}.

Seja C o autovalor máximo da matriz

$$\langle \vec{\ell} | \theta(r-R_0) | \vec{\ell}' \rangle \quad (19.2.8)$$

onde ambos $\vec{\ell}$ e $\vec{\ell}'$ são funções de Wannier dentro da esfera R_0 , o terceiro termo torna-se desprezível se A é escolhido de maneira que

$$AC \ll B$$

(19.2.9)

onde B é a largura da banda. Para o quarto termo escrevemos:

$$\text{Autovalor Max } \left\{ \sum_{|\vec{k}''| > R_0} \langle \vec{k} | \theta(r-R_0) | \vec{k}'' \rangle \langle \vec{k}'' | \theta(r-R_0) | \vec{k}' \rangle \right.$$

$$\text{Autovalor Max } \sum_{\text{todos } \vec{k}''} \langle \vec{k} | \theta(r-R_0) | \vec{k}'' \rangle \langle \vec{k}'' | \theta(r-R_0) | \vec{k}' \rangle$$

$$= \text{Autovalor Max } [\langle \vec{k} | \theta(r-R_0) | \vec{k}' \rangle] = C \quad (19.2.10)$$

Também este quarto termo é desprezível quando a desigualdade (equação (19.2.9)) é satisfeita.

Finalmente, o quinto termo é de ordem de BC e torna-se muito menor que B^2/A se a desigualdade (eq. (19.2.9)) é válida. Portanto, o método do aglomerado de Brescansin e Ferreira é exato se permitir escolher o valor de A tal que^{194,199}

$$B \ll A \ll B/C \quad (19.2.11)$$

onde B é a largura da banda e C é o autovalor máximo da matriz,

$$\langle \vec{k} | \theta(r-R_0) | \vec{k}' \rangle \quad (19.2.12)$$

Qualquer valor de A satisfazendo desigualdade na Equação (19.2.11) produzirá um conjunto de níveis de aglomerados que é uma boa imagem de bandas do cristal e que não altera quando trocamos A dentro deste intervalo.

As funções de onda eletrônicas do aglomerado são então dadas pela combinação linear de funções de Wannier de uma banda dentro do aglomerado:

$$\psi(r) = \sum_{|l| < R_0} B(l) a_n(r-l) \quad (19.2.13)$$

independente do método da química quântica para moléculas grandes é usada para resolver a equação de Schrödinger aglomerado^{194, 199}.

O que distinguiu o procedimento de Brescansin e Ferreira¹⁹⁵ no cálculo autoconsistente do aglomerado dos outros procedimentos nos outros aglomerados e seu tratamento na equação de Poisson. Nos cálculos usuais do aglomerado molecular os estados discretos do aglomerado são populados com elétrons e a densidade de carga resultante é usada para resolver a equação de Poisson para o aglomerado. Enquanto no procedimento de Brescansin e Ferreira os estados discretos são populados, a densidade de carga dos átomos internos é repetida numa rede, e assim a densidade de carga periódica é usada para resolver a equação de Poisson neste cristal infinito.

A interação de Coulomb sendo de longo alcance, o potencial gerado no procedimento do aglomerado molecular pode ter contribuições fortes de superfície e pode ser fortemente dependente do tamanho do aglomerado. Portanto, o espectro de energia do aglomerado é somente uma verdadeira imagem do espectro do cristal se for comprovado que os efeitos de superfície resultantes são pequenos. Esta prova é usualmente ausente nos cálculos do aglomerado. Por outro lado, no procedimento de Brescansin e Ferreira não existem efeitos de superfície porque a equação de Poisson é resolvido no cristal infinito, mas deve-se provar que a densidade de carga dos átomos internos do aglomerado é exatamente igual à densidade de carga dos átomos no cristal.

Populando todos os estados discretos do aglomerado da banda, isto é equivalente a produzir uma densidade de carga dada por:

$$\rho_{\text{aglomerado}} = \sum_{|\vec{r}| < R_0} |a_n(\vec{r}-\vec{r}_0)|^2 \quad (19.2.14)$$

quando comparado à densidade do cristal

$$\rho_{\text{cristal}} = \sum_{\vec{r}} |a_n(\vec{r}-\vec{r}_0)|^2 \quad (19.2.15)$$

As contribuições dos átomos internos são omitidas na equação (19.2.14) devido às funções de Wannier externas $a_n(\vec{r}-\vec{r}_0)$ com $|\vec{r}| > R_0$. Se as funções de Wannier têm larguras suficientemente pequenas, tal que a condição (19.2.11) é satisfeita, então a contribuição omitida será muito pequena^{194,199}. Numa primeira aproximação a densidade de carga ao redor de um átomo impureza pode ser obtido subtraindo-se a densidade de carga correspondente ao átomo (íon) hospedeiro isolado da densidade de carga do cristal e somando-se a densidade de carga do átomo (íon) de impureza isolada a densidade de carga restante¹⁹⁹

$$\Delta\rho(r) = \rho_i^{(at)}(r) - \rho_H^{(at)}(r) \quad (19.2.16)$$

$\rho_i^{(at)}$ e $\rho_h^{(al)}$ são, respectivamente, as densidades atômicas da impureza e de átomos (íons) hospedeiros. A densidade de carga perturbada total do sistema cristal+impureza torna-se

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \Delta\rho(r)$$

onde ρ_0 é a densidade de carga do cristal perfeito.

-161-

O Hamiltoniano mono-eletrônico do cristal torna-se

$$\hat{H} = H_0 + U(r) \quad (19.2.17)$$

onde U é a perturbação do hamiltoniano \hat{H}_0 do cristal perfeito devido à presença da impureza

$$U(r) = U_c(r) + U_x(r) \quad (19.2.18)$$

$$U_x(r) = G\alpha(3/8\pi)^{1/3}(\rho^{1/3} - \rho_0^{1/3})$$

$U_c(r)$ é o componente coulombiano de $U(r)$ que satisfaz a equação de Poisson

$$-\nabla^2 U_c(r) = 8\pi\Delta\rho(r) \quad (19.2.19)$$

Os autovalores do hamiltoniano total são obtidos resolvendo a equação de Schrödinger

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (19.2.20)$$

Populando os estados ocupados de \hat{H} com elétrons, definimos a densidade total de elétrons por

$$\rho = \sum_n |\psi_n|^2 = \rho_0 + \Delta\rho \quad (19.2.21)$$

Os estados eletrônicos associados com impurezas fundas são caracterizados por funções de onda que podem ser escritas como uma combinação linear de um número finito de funções de Wannier associados com sítios da rede em torno da impureza¹⁹⁹

$$\psi_1(r) = \sum_{|\ell| < R} j(\ell) a_n(r-\ell) \quad (19.2.22)$$

O valor de R é escolhido de forma que as funções de onda da impureza tenham contribuição negligível de funções de Wannier associadas com sítios da rede fora de uma esfera com este raio.

Como as funções de onda da impureza estão altamente confinadas dentro de R , a região dentro desta esfera contém todas as interações entre os elétrons de impureza e toda a vizinhança cristalina.

Definimos o hamiltoniano mono-eletrônico do aglomerado que descreve o movimento eletrônico do cristal perturbado como

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + U(r) + A\varphi(r-R_0) \\ &= \hat{H}_{pc} + U(r) \end{aligned} \quad (19.2.23)$$

Se as funções de Wannier têm larguras suficientemente pequenas, os únicos elementos de matriz não negligíveis de $U(r)$ são os que correspondem a funções de Wannier dentro do aglomerado e, neste caso, o hamiltoniano definido em (19.2.23) divide-se em dois blocos diagonais correspondendo respectivamente às funções internas e externas de Wannier. Portanto, o referido aglomerado produz o mesmo espectro de energia que¹⁹⁹

$$\psi(r) = \sum_n \sum_{|\ell| < R} B_n(\ell) a_n(r-\ell) \quad (19.2.24)$$

20 INTENSIDADES DE ABSORÇÃO ÓTICA E O MÉTODO DA ONDA ESPALHADA X_α

20.1 Introdução

Cálculos aproximados de intensidade de absorção ótica nas moléculas são potencialmente úteis para o esclarecimento da distribuição do espectro e para a avaliação da dinâmica dos processos de absorção, estabelecendo se, por exemplo, a transição particular permitida é dipolar ou se resulta de acoplamento vibracional.

Discutiremos a continuação de uma aproximação alternativa de Noodleman^{145,200} à absorção ótica baseada no método de onda espalhada X_α , enfatizando o uso do conceito de "estado de transição". Os orbitais de estado de transição para uma dada excitação constituem um conjunto de base ortogonal para a avaliação de elementos de matriz óticos. Uma análise da equação de movimento para a densidade de matriz sugere que este conjunto de bases é superior àqueles de estados fundamental e excitado. Noodleman^{145,200} usa a relação comutativa para converter elementos de matriz de intensidade de dipolo à forma de aceleração, sendo este computacionalmente mais conveniente.

20.2 Descrição do modelo

Na teoria X_α , a matriz de densidade de primeira ordem é:

$$\rho(x, x') = \sum_{j \uparrow} n_j \mu_j^*(x') \mu_j(x) + \sum_{j \downarrow} n_j \mu_j^*(x') \mu_j(x) \quad , \quad (20.2.1)$$

onde μ_j os orbitais do sistema são determinados variacionalmente

da energia total funcional, e n_j são os números de ocupação correspondentes.

Considere o processo de absorção partindo do estado fundamental. Seguindo a aproximação de Ehrenreich e Cohen²⁰, a equação de Louville de uma partícula é uma equação aproximada de movimento para matriz de densidade

$$[H, \rho] = i\hbar \partial \rho / \partial t \quad (20.2.2)$$

Na presença de um campo eletromagnético de vetor potencial $A(t) = A_0 e^{-i\omega t}$, assumimos a hamiltoniana da forma

$$H = H_{SCF} + \frac{e}{mc} \vec{A}_0 \cdot \vec{p} e^{-i\omega t} \quad (20.2.3)$$

com H_{SCF} a hamiltoniana do campo autoconsistente $X\alpha$ monoelétrônica para o sistema. Em contraste ao caso de excitações banda a banda em sólidos, H_{SCF} não é unicamente definida através do processo de excitação para sistemas moleculares finitos. Entretanto, pode-se linearizar e resolver a equação de Louville com as seguintes aproximações:

- (1) H_{SCF} é substituído pela média da hamiltoniana autoconsistente;
- (2) O operador de densidade do estado fundamental ρ_0 é considerado ser diagonal nas bases de autofunções de H_{SCF} (média). Para H_{SCF} (média), usamos o estado de transição do hamiltoniano H_T monoelétrônico, que é apropriado a configuração média de estados iniciais e finais para uma dada transição. Expandimos $\rho_0 = \sum_i |\mu_i^G\rangle n_i \langle \mu_i^G|$ (G referindo-se aos orbitais do estado fundamental) nos orbitais de estado de transição

μ_i^T , e seja. $\rho_0 = \sum_i |\mu_i^T\rangle n_i \langle \mu_i^T|$, n_i 's são números de ocupação de estado fundamental. A precisão da aproximação é claramente relacionada à magnitude da perturbação causada pela excitação. A aplicação direta da teoria de perturbação dependente do tempo produz a intensidade osciladora^{145,200}.

$$f = \frac{2m\Delta E}{3\hbar^2} \sum_{s=1,2} [n_1(s) - n_2(s)] \times \sum_{p_1, p_2} |\langle \mu_1^T(\Gamma_1, p_1, s) | x | \mu_2^T(\Gamma_2, p_2, s) \rangle|^2 \times \delta(\epsilon_2^T(s) - \epsilon_1^T(s) - \hbar\omega) \quad (20.2.4)$$

com x = operador de posição, ΔE = energia de excitação = $\epsilon_2^T - \epsilon_1^T$, $\epsilon_1^T, \epsilon_2^T$ são estados de energia de transição (autovalores de H_T), s = índice do spin, p_1, p_2 são par de nível inicial e final, Γ_1, Γ_2 são representações irredutíveis do nível inicial e final, e n_1, n_2 são números de ocupação orbital correspondente.

A aproximação de Noodleman^{201,202} conduz a uma energia de excitação $\Delta E = \epsilon_2^T - \epsilon_1^T$ que inclui a correção de relaxação de primeira ordem.

O Potencial Muffin-Tin usado no Método X α é muito conveniente à forma de aceleração da força de oscilador. Em vista do potencial de estado de transição V_T e o H_T correspondente serem locais, segue-se que:

$$\frac{1}{i\hbar} [\vec{x}, H_T] = \frac{\vec{p}}{m}, \quad \frac{1}{i\hbar} [p, H_T] = -\nabla V_T \quad (20.2.5)$$

para uma dada transição, V_T e H_T são comuns a todos os orbitais de mesmo spin. Portanto,

$$\langle \mu_i^T | -\nabla V_T | \mu_j^T \rangle = \frac{-m}{\hbar^2} (\epsilon_j^T - \epsilon_i^T)^2 \langle \mu_i^T | \vec{x} | \mu_j^T \rangle, \quad (20.2.6)$$

onde μ_i^T e μ_j^T têm a mesma direção do spin. Para spins opostos, o elemento da matriz dipolo é identicamente zero. A equação análoga para o hamiltoniano Hartree-Fock noneletrônico H_{HF} é

$$\frac{1}{i\hbar} [\vec{x}, H_{HF}] = \frac{\vec{p}}{m} + \frac{\vec{x}}{i\hbar} (V^j - V^i) \quad , \quad (20.2.7)$$

onde $V^j - V^i$ é a diferença dos potenciais Hartree-Fock noneletrônicos para orbitais j e i no elemento de matriz

$\langle \mu_i^{HF} | (1/i\hbar) [\vec{x}, H_{HF}] | \mu_j^{HF} \rangle$. As intensidades de oscilador de Hartree-Fock são, portanto, diferentes para energia de dipolo, momentum e formas de aceleração.

A forma de aceleração para força de oscilador na teoria X_α é^{145,200}

$$f = \frac{2\hbar^2}{3m(\Delta E)^3} \sum_{s=1,2} [n_1(s) - n_2(s)] \sum_{p_1, p_2} |\langle \mu_1^T(\Gamma_1, p_1, s) | -\nabla V_T | \mu_2^T(\Gamma_2, p_2, s) \rangle|^2 \delta[\epsilon_2^T(s) - \epsilon_1^T(s) - \epsilon_1^T(s) - \hbar\omega] \quad , \quad (20.2.8)$$

A vantagem da equação (20.2.8) fica na característica particular de $-\nabla V$ no método de onda espalhada. V é radialmente simétrica nas regiões atômicas e esfera do lado de fora, e constante na região interesfera. Portanto, $-\nabla V_T = 0$ na região interesfera. O gradiente tem a forma simples

$$\nabla V_T = [\hat{i} \sin\theta \cos\phi + \hat{j} \sin\theta \sin\phi + \hat{k} \cos\theta] (\partial V_T / \partial r_g) \quad , \quad (20.2.9)$$

em cada região atômica ou extramolecular g . Aqui \hat{i} , \hat{j} , e \hat{k} são vetores unitários nas direções x , y e z , com (θ, ϕ) os ângulos

de cone e polares referidos a origem da região g. O elemento da matriz é²⁰¹⁻²⁰²

$$\langle \mu_1^T | VV | \mu_2^T \rangle = \sum_{gLL'} A_{LL'}^g(\bar{p}) \quad (20.2.10)$$

As amplitudes atômicas ($g \neq 0$) são

$$\begin{aligned} A_{LL'}^g(\bar{p}) = C_L^g C_{L'}^g \{ & \int_0^{b_g} R_{\ell}^g(\epsilon_1, r_g) R_{\ell'}^g(\epsilon_2, r_g) \frac{\partial V}{\partial r_g} r_g^2 dr_g \\ & + R_{\ell}^g(\epsilon_1, b_g) R_{\ell'}^g(\epsilon_2, b_g) \times b_g^2 [V_{II} - V \text{ (na superfície da} \\ & \text{esfera g)}] \} \cdot I_{1\bar{p}}(L; L') \end{aligned} \quad (20.2.11)$$

A amplitude da esfera do lado externo é:

$$\begin{aligned} A_{LL'}^0(\bar{p}) = C_L^0 C_{L'}^0 \{ & \int_{b_0}^{\infty} R_{\ell}^0(\epsilon_1, r_0) R_{\ell'}^0(\epsilon_2, r_0) \frac{\partial V}{\partial r_0} r_0^2 dr_0 + \\ & + R_{\ell}^0(\epsilon_1, b_0) R_{\ell'}^0(\epsilon_2, b_0) \cdot b_0^2 [V \text{ (na superfície externa da es-} \\ & \text{fera) - } V_{II}] \} \times I_{1\bar{p}}(L; L') \end{aligned} \quad (20.2.12)$$

onde \bar{p} = direção da polarização = +1, 0, -1, $L = (\ell, m)$ é índice de momentum angular, e $R_{\ell}^g(\epsilon, r_g)$ e C_L^g são funções radiais e coeficientes de onda parcial, respectivamente. As variáveis do estado inicial não tem ('). As quantidades $I_{1\bar{p}}(L; L')$ são as integrais de Gaunt

$$I_{1\bar{p}}(L; L') = \int \bar{Y}_{1\bar{p}}(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) Y_{L'}(\hat{r}) d\Omega \quad (20.2.13)$$

onde $d\Omega$ denota a integração sobre o ângulo sólido, Y_L, Y_L , são os harmônicos esféricos reais normalizados, e $\bar{Y}_{11}(\hat{r}), \bar{Y}_{1-1}(\hat{r})$, e $\bar{Y}_{10}(\hat{r})$ são os não normalizados $\ell = 1$ harmônicos definidos por $\bar{Y}_{11}(\hat{r}) = \sin\theta\cos\phi$, $\bar{Y}_{1-1}(\hat{r}) = \sin\theta\sin\phi$, $\bar{Y}_{10}(\hat{r}) = \cos\theta$. O $I_{1\bar{p}}(L;L')$ pode ser expresso como combinações lineares de produtos de coeficientes Glebsch-Gordon.

A equação (20.2.10) tem uma interpretação física interessante. Em cada centro a amplitude $A_{LL}^g(\bar{p})$ não é zero somente se $I_{1\bar{p}}(L;L') \neq 0$ para ondas parciais envolvidas no acoplamento do estado inicial e final. Pelas propriedades das integrais de Gaunt, $I_{1\bar{p}}(L;L') \neq 0$ somente quando $\Delta\ell = |\ell' - \ell| = 1$. Mas isto é justamente a regra de seleção de dipolo para transições atômicas num campo central. A amplitude da transição total é, portanto, a soma de todas as amplitudes atômicas. As amplitudes atômicas podem somar-se tanto construtivamente como destrutivamente.

APÊNDICE A

ENERGIA MÉDIA DE UMA CONFIGURAÇÃO DE CAMADAS ABERTAS

A energia média de uma configuração é uma média ponderada sobre os multipletes, sendo que cada multiplete tem peso $(2s+1)(2L+1)$, ou seja, igual ao número de funções de onda que o compõem. Consideramos uma camada que, se fosse preenchida, conteria q_{i0} elétrons; nela, entretanto, encontramos apenas q_i elétrons, onde q_i pode tomar qualquer valor de zero a $4\ell_i+2$. Portanto, o número total das funções determinantis que podem ser formadas com q_i elétrons nos q_{i0} spin orbitais, é igual a:

$$\pi(i) \frac{q_{i0}!}{q_i!(q_{i0}-q_i)!} \quad (A.1)$$

pois há $q_{i0}!/q_i!(q_{i0}-q_i)!$ maneiras de distribuir os q_i elétrons entre as q_{i0} auto-funções. Suponhamos que os números de ocupação q_i sejam inteiros.

Os elementos de matriz de energia diagonais para estas funções determinantis são dados por:

$$\sum_{it} n_{it} \int \psi_{it}^*(\vec{x}_1) H_1 \psi_{it}(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 + \frac{1}{2} \sum_{it, js} n_{it} n_{js} \times \quad (A.2)$$

$$\int \psi_{it}^*(\vec{x}_1) \psi_{js}^*(\vec{x}_2) L_{12} [\psi_{it}(\vec{x}_1) \psi_{js}(\vec{x}_2) - \psi_{js}(\vec{x}_1) \psi_{it}(\vec{x}_2)] d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$$

onde ψ_{it} são as auto-funções correspondendo aos vários estados degenerados da camada i , e t vai de 1 a q_{i0} ; n_{it} é o número de

elétrons ocupando a auto-função ψ_{it} de uma função determinantal particular (zero ou um).

Consideramos um campo auto-consistente cujos autovalores são ϵ_i , que em geral serão degenerados. O número q_{i0} de auto-funções degeneradas correspondendo ao autovalor ϵ_i , a menos de degenerescência accidental, será igual à dimensão da representação irredutível do grupo de simetria do sistema correspondendo a este autovalor particular.

Calculamos primeiro os operadores monoelétrônicos H_1 . Em vista de este operador comutar com o grupo de operadores de simetria do sistema, as integrais:

$$I(i) = \int \psi_{it}^*(\vec{x}_1) H_1 \psi_{it}(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (A.3)$$

são independentes de t . Portanto, o elemento de matriz diagonal de tal operador é o mesmo para qualquer um dos estados degenerados correspondendo à energia ϵ_i . Logo, o primeiro termo da equação (A.2) é:

$$\sum_{it} n_{it} \int \psi_{it}(\vec{x}_1) H_1 \psi_{it}(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 = \sum_{it} n_{it} I(1) = \sum_i q_i I(i) \quad (A.4)$$

onde $q_i = \sum_t n_{it}$, é o número total de elétrons na camada i .

A seguir, consideramos os últimos termos da equação (A.2), contendo os operadores bieletrônicos. Tomamos inicialmente, os termos para $i=j$, que representam energias de interação entre dois elétrons na mesma camada. Consideramos agora um par de spin-orbitais pertencendo à camada i , indicados por it , is . Este par ocorrerá em:

$$\frac{(q_{i0}-2)!}{(q_i-2)!(q_{i0}-q_i)!} \prod_{(j \neq i)} \frac{q_{j0}!}{q_j!(q_{j0}-q_j)!} \quad (A.5)$$

determinantes, pois a quantidade $(q_{i0}-2)!/(q_i-2)!(q_{i0}-q_i)!$ é o número de modos de escolher os $(q_{i0}-2)$ spin-orbitais adicionais para suplementar os spin-orbitais ψ_{it} e ψ_{is} . Se tomamos a média sobre todos os determinantes, a quantidade

$$\int \psi_{it}^*(\vec{x}_1) \psi_{is}^*(\vec{x}_2) L_{12} [\psi_{it}(\vec{x}_1) \psi_{is}(\vec{x}_2) - \psi_{is}(\vec{x}_1) \psi_{it}(\vec{x}_2)] d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (A.6)$$

possuirá o coeficiente:

$$\begin{aligned} & \frac{(q_{i0}-2)!}{(q_i-2)!(q_{i0}-q_i)!} \prod_{(j \neq i)} \frac{q_{j0}!}{q_j!(q_{j0}-q_j)!} = \\ & \frac{q_{i0}!}{q_{i0}!(q_{i0}-q_i)!} \prod_{(j \neq i)} \frac{q_{j0}!}{q_j!(q_{j0}-q_j)!} = \\ & = \frac{(q_{i0}-2)!}{(q_i-2)!(q_{i0}-q_i)!} \frac{q_j!(q_{i0}-q_i)!}{q_{i0}!} = \frac{q_i(q_i-1)}{q_{i0}(q_{i0}-1)} \end{aligned} \quad (A.7)$$

Este coeficiente é o mesmo para cada par de spin-orbital $(\psi_{it}\psi_{is})$. Indicamos agora o valor médio da equação (A.6) sobre os pares t, s onde $t \neq s$, por:

$$[\langle it, is | L | it, is \rangle - \langle it, is | L | is, it \rangle]_{\text{médio}} \quad (A.8)$$

e lembrando que há $q_{i0}(q_{i0}-1)/2$ pares de spin-orbitais na camada i , resulta então que a contribuição destes operadores bieletrônicos a energia total é igual a:

$$\frac{q_{i0}(q_{i0}-1)}{2} \frac{q_j(q_j-1)}{q_{i0}(q_{i0}-1)} [\langle it, is | L | it, is \rangle - \langle it, is | L | is, it \rangle]_{\text{médio}} =$$

$$= \frac{q_i(q_i-1)}{2} [\langle it, is | L | it, is \rangle - \langle it, is | L | is, it \rangle]_{\text{médio}} \quad (\text{A.9})$$

Note-se que $q_i(q_i-1)/2$ é o número de pares de elétrons na camada i .

Finalmente, podemos considerar os termos da interação entre um elétron na camada i e um outro elétron na camada j . Todos os pares de orbitais de diferentes camadas possuem os mesmos pesos.

Para os termos $i \neq j$, o valor médio da integral bieletrônica da equação (A.2) pode ser escrito:

$$[\langle it, js | L | it, js \rangle - \langle it, js | L | js, it \rangle]_{\text{médio}} \quad (\text{A.10})$$

Por um raciocínio análogo, podemos ver que a eq.(A.10) deve ser simplesmente multiplicada por $q_i q_j$, é o número de pares em que um elétron está na camada i , e outro na camada j , para achar a contribuição destes termos à energia média.

Portanto, achamos o valor médio da energia no método hiper Hartree-Fock, ou seja:

$$\langle E_{\text{HHF}} \rangle = \sum_i q_i I(i) + \sum_i \frac{1}{2} q_i(q_i-1) \langle i | i \rangle + \sum_{\substack{\text{pares } i,j \\ i \neq j}} q_i q_j \langle i | j \rangle \quad (\text{A.11})$$

onde

$$[\langle it, js | L | it, js \rangle - \langle it, js | L | js, it \rangle]_{\text{médio}}$$

$$= \langle i | i \rangle \quad \text{se a camada } j = i$$

$$= \langle i | j \rangle \quad \text{se a camada } i \neq j$$

Seguiremos para desenvolver a expressão para $\langle E_{\text{HIF}} \rangle$ em termos das integrais I , F_k e G_k que surgem na aproximação de campo central.

Para as integrais bielectrônicas, faremos uma observação acerca dos coeficientes de Gaunt com $k = 0$.

$$\text{Para } k = 0 \quad \begin{cases} C_0(\ell_i m_{\ell_i}; \ell_i m_{\ell_i}) = 1 \\ C_0(\ell_i m_{\ell_i}; \ell_j m_{\ell_j}) = 0 \text{ se } m_{\ell_i} \neq m_{\ell_j} \end{cases}$$

Portanto, vemos que cada uma das integrais $\langle it, js | L | it, js \rangle$ contribui com $F_0(n\ell, n\ell)$; e cada uma das integrais $\langle it, js | L | js, it \rangle$ contribui com $F_0(n\ell, n\ell)$ para $it = js$, é caso $it \neq js$ a contribuição é nula.

Resulta então: $[\langle it, js | L | it, js \rangle - \langle it, js | L | js, it \rangle]$

contém $F_0(n\ell, n\ell)$ para $i \neq j$ (A.12)

não contém $F_0(n\ell, n\ell)$ para $i = j$ (A.13)

mas, pelo princípio de exclusão, não ocorre a possibilidade da condição da equação (A.13).

Calcularemos agora os termos $\langle i | i \rangle$ e $\langle i | j \rangle$

a) Cálculo de $\langle i | i \rangle = [\langle it, is | L | it, is \rangle - \langle it, is | L | is, it \rangle]_{\text{médio}}$

$$[\langle ts | L | ts \rangle - \langle ts | L | st \rangle]_{\text{médio}}$$

Visto que $[\langle ts | L | ts \rangle - \langle ts | L | st \rangle]$ é automaticamente zero para $t = s$, podemos substituir a soma sobre pares t, s para $t \neq s$, pela metade da soma dupla sobre todos os valores de \underline{t} e \underline{s} . No pro -

cesso da somatória sobre todas as funções determinantis somamos separadamente sobre m_{ℓ_t} e m_{ℓ_s} . Portanto, podemos usar duas propriedades referentes a estas somatórias que são:

$$\sum_s \langle ts | L | ts \rangle = (2\ell_s + 1) F_0(n_t \ell_t, n_s \ell_s) \quad (\text{A.14})$$

e

$$\sum_s \langle ts | L | st \rangle = \left[\frac{2\ell_s + 1}{2\ell_t + 1} \right]^{1/2} \sum_k C_k(\ell_t 0; \ell_s 0) G_k(n_t \ell_t, n_s \ell_s) \quad (\text{A.15})$$

As somatórias sobre s se dão sobre os $2\ell_s + 1$ valores possíveis de m_{ℓ_s} , ou seja, elétrons de mesmo spin que o elétron t .

Da eq. (A.14), vemos que os termos $\langle ts | L | ts \rangle$ contribuirão apenas para os termos com $k = 0$. Portanto, para termos $k \neq 0$ precisamos somente somar os termos $\langle ts | L | st \rangle$. Da equação (A.15) vemos que neste caso, quando $\ell_t = \ell_s \equiv \ell_i$, obtemos:

$$\sum_s \langle ts | L | st \rangle = \sum_k C_k(\ell_i 0; \ell_i 0) F_k(n_i \ell_i, n_i \ell_i) \quad (\text{A.16})$$

onde ℓ_i é o número quântico azimutal da camada i .

Agora, ao encontrar a média, podemos tomar a metade da somatória dupla sobre s e t que inclui todos os pares de spin-orbitais (incluindo os casos $t=s$) e dividir pelo $q_{i0}(q_{i0}-1)/2 = (4\ell_i+2)(4\ell_i+1)/2$ que é o número de pares de spin-orbitais que fazem contribuições não nulas para a média.

Para o termo $\langle ts | L | ts \rangle$, é claro que a sua contribuição para a metade da somatória dupla será $[(4\ell_i+2)^2/2] F_0(n_i \ell_i, n_i \ell_i)$. Isso inclui o caso $t=s$. Para o termo $\langle ts | L | st \rangle$, cada um dos $(4\ell_i+2)$ spin-orbitais contribuirá um termo dado pela eq. (A.16)

para a somatória dupla (isto considerando que apenas elétrons do mesmo spin tem termos não nulos), de maneira que ao calcular-se a metade da somatória dupla a equação (A.16) deverá ser multiplicada por $(4\ell_i+2)/2$. Isso novamente inclui o caso $t = s$. Deste modo, encontramos para a metade da somatória dupla:

$$\frac{1}{2} (4\ell_i+2)^2 F_0(n_i \ell_i, n_i \ell_i) - \frac{1}{2} (4\ell_i+2) \sum_k C_k(\ell_i 0; \ell_i 0) F_k(n_i \ell_i, n_i \ell_i) \quad (A.17)$$

Sabemos que para qualquer ℓ , $C_0(\ell_i 0; \ell_i 0) = 1$. Portanto, podemos juntar os termos em $F_0(\ell_i, \ell_i)$ do segundo termo da equação (A.17) com o primeiro termo da mesma equação, resultando $\frac{1}{2} (4\ell_i+2) (4\ell_i+1) F_0(n_i \ell_i, n_i \ell_i)$, permitindo que a somatória no segundo termo seja feita apenas sobre os valores $k = 2, 4, \dots$. Temos então:

$$\langle i|i \rangle = [\langle ts|L|ts \rangle - \langle ts|L|st \rangle]_{\text{médio}} =$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\frac{1}{2} (4\ell_i+2)^2 F_0(n_i \ell_i, n_i \ell_i) - \frac{1}{2} (4\ell_i+2) \sum_k C_k(\ell_i 0; \ell_i 0) F_k(n_i \ell_i, n_i \ell_i)}{\frac{1}{2} (4\ell_i+2) (4\ell_i+1)} \\ &= \frac{(4\ell_i+2)^2 F_0(n_i \ell_i, n_i \ell_i) - (4\ell_i+2) F_0(n_i \ell_i, n_i \ell_i)}{(4\ell_i+2) (4\ell_i+1)} \\ &= \frac{(4\ell_i+2) \sum_{k>0} C_k(\ell_i 0; \ell_i 0) F_k(n_i \ell_i, n_i \ell_i)}{(4\ell_i+2) (4\ell_i+1)} \\ &= \frac{(4\ell_i+2) (4\ell_i+2-1) F_0(n_i \ell_i, n_i \ell_i)}{(4\ell_i+2) (4\ell_i+1)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{4\ell_i+1} \sum_{k>0} C_k(\ell_i 0; \ell_i 0) F_k(n_i \ell_i, n_i \ell_i) \\
& = F_0(n_i \ell_i, n_i \ell_i) - \frac{1}{4\ell_i+1} [C^2(\ell_i 0; \ell_i 0) F^2(n_i \ell_i, n_i \ell_i) \\
& \quad + C^4(\ell_i 0; \ell_i 0) F^4(n_i \ell_i, n_i \ell_i) \dots]
\end{aligned}$$

ou seja

$$\langle i|i \rangle = F_0(n_i \ell_i, n_i \ell_i) - \sum_{k \neq 0} \frac{C_k(\ell_i 0; \ell_i 0)}{4\ell_i+1} F_k(n_i \ell_i, n_i \ell_i) \quad (\text{A.18})$$

A equação acima mostra o valor médio da energia de interação dos elétrons na camada i com número quântico azimutal ℓ_i .

b) Cálculo de $\langle i|j \rangle$:

Em seguida examinamos os termos de interação entre um elétron em uma camada e outro elétron em outra camada. Consideramos uma camada contendo q_i elétrons e a segunda q_j , as quais conteriam q_{i0} e q_{j0} elétrons, respectivamente, se preenchidas. Para encontrar a média de $[\langle ts|L|ts \rangle - \langle ts|L|st \rangle]$, podemos somar sobre os q_{i0} spin-orbitais na primeira camada e os q_{j0} na segunda e dividir pelo $q_{i0} q_{j0}$, o número de pares de spin-orbitais. Aplicando as equações (A.14) e (A.15) (agora o orbital t está na camada i e o orbital s está na camada j), temos:

$$\begin{aligned}
\langle i|j \rangle & = [\langle ts|L|ts \rangle - \langle ts|L|st \rangle]_{\text{médio}} = \\
& = \frac{(4\ell_i+2)(4\ell_j+2)F_0(n_i \ell_i, n_j \ell_j)}{(4\ell_i+2)(4\ell_j+2)} -
\end{aligned}$$

-177-

$$= \frac{(4\ell_i+2) \left(\frac{2\ell_j+1}{2\ell_i+1}\right)^{1/2} \sum_k C_k(\ell_i 0; \ell_j 0) G_k(n_i \ell_i, n_j \ell_j)}{(4\ell_i+2)(4\ell_j+2)} =$$

$$= F_0(n_i \ell_i, n_j \ell_j) - \frac{1}{2} \frac{1}{2\ell_j+1} \left(\frac{2\ell_j+1}{2\ell_i+1}\right)^{1/2} \sum_k C_k(\ell_i 0; \ell_j 0) G_k(n_i \ell_i, n_j \ell_j)$$

ou seja

$$\langle i | j \rangle = F_0(n_i \ell_i, n_j \ell_j) - \frac{1}{2} [(2\ell_i+1)(2\ell_j+1)]^{-1/2}$$

$$\times \sum_k C_k(\ell_i 0; \ell_j 0) G_k(n_i \ell_i, n_j \ell_j) .$$

APÊNDICE B

FUNÇÃO DE GREEN EM TRÊS DIMENSÕES

A função de Green tridimensional $G(\vec{r})$ para partículas livres é a solução da equação²⁰⁴⁻²⁰⁸

$$(\nabla^2 + k^2)G(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{B.1})$$

que satisfaz à equação diferencial homogênea para $\vec{r} \neq \vec{r}'$, mas é singular quando o campo pontual \vec{r} coincide com a fonte pontual \vec{r}' . Integrando a equação (B.1) através de uma esfera de raio R centrado em torno de \vec{r}' , achamos:

$$\int_{|\vec{r} - \vec{r}'| \leq R} d^3r (\nabla^2 + k^2)G(\vec{r}, \vec{r}') = 1 \quad (\text{B.2})$$

Este resultado deve ser válido mesmo no limite $R \rightarrow 0$. Assumindo que o Laplaciano da função de Green é mais singular que a pró-pria função de Green, resulta:

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow 0} \int_{|\vec{r} - \vec{r}'| < R} d^3r \nabla^2 G(\vec{r}, \vec{r}') &= \lim_{R \rightarrow 0} \int_{|\vec{r} - \vec{r}'| = R} dS \cdot \nabla G(\vec{r}, \vec{r}') \\ &= \lim_{R \rightarrow 0} 4\pi R^2 \frac{d}{dR} G(R) = 1 \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

A segunda igualdade resulta do fato de que a equação (B.1) é inalterada sob a translação ou rotação de sistema de coordenada, assim que a vizinhança de singularidade de função de Green $G(\vec{r}, \vec{r}')$ depende somente da distância $|\vec{r} - \vec{r}'|$. A equação (B.3) implica na volta que:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') \xrightarrow{\vec{r} \rightarrow \vec{r}'} -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{B.4})$$

Portanto, a função de Green é mesmo singular quando $\vec{r} = \vec{r}'$.

Vamos resolver a equação (B.1) com o uso da técnica de expansão de autofunção. As autofunções serão denotadas por $\phi_i(\vec{r})$, onde o índice i abrange todos os autovalores, tais como a energia, o momentum angular e o número quântico magnético, ou o momentum linear \vec{k} . Estas funções satisfazem à equação homogênea:

$$(\nabla^2 + k_i^2) \phi_i(r) = 0 \quad (\text{B.5})$$

As autofunções correspondentes às diferentes energias serão ortogonais se elas satisfazem às condições de contorno homogêneas em alguma superfície limitada Σ . O conjunto completo de funções $\phi_i(r)$ pode ser escolhido para formar um conjunto ortogonal e, com a própria normalização, satisfará à relação de ortonormalidade

$$\int d^3r \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) = \delta_{ij} \quad (\text{B.6})$$

onde a integral é sobre o volume enclausurado pela superfície Σ . Estas funções têm a forma de um conjunto completo e satisfaz à relação

$$\sum_i \phi_i(\vec{r}) \phi_i^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{B.7})$$

Vamos escolher Σ como superfície de um cubo com lados de comprimento L . Impondo as condições de contorno periódicas nas paredes, obtemos autofunções de momentum normalizadas

$$\phi_i(\vec{r}) = L^{-3/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (B.8)$$

onde os autovalores $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ são dados por

$$\begin{aligned} k_x &= (2\pi/L) \lambda \\ k_y &= (2\pi/L) \mu \\ k_z &= (2\pi/L) \nu \end{aligned} \quad (B.9)$$

e λ, μ, ν são inteiros.

No limite em que a superfície que delimita tende ao infinito, o espectro discreto torna-se um espectro contínuo. Neste limite a soma sobre autofunções na equação (B.7) torna-se

$$\begin{aligned} L^{-3} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \exp[i\vec{k}_{\lambda\mu\nu} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] &\rightarrow (2\pi)^{-3} \int d^3k \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] = \\ &= \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad , \end{aligned} \quad (B.10)$$

já que $\Delta\lambda = (L/2\pi)\Delta k_x$, etc. Através de um óbvio retabelamento de variáveis, este então implica a relação

$$(2\pi)^{-3} \int d^3r \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}] = \delta(\vec{k} - \vec{k}') \quad (B.11)$$

que é a relação de ortogonalidade para spectrum contínuo,

$$\int d^3r \phi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \delta(\vec{k} - \vec{k}') \quad (B.12)$$

No limite contínuo a relação de enclausuramento é

$$\int d^3k \phi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \phi_{\vec{k}}(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (B.13)$$

e as autofunções $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ são

$$\phi_k(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{B.14})$$

Agora tratemos \vec{r}' como um parâmetro fixo, e escrevendo $G(\vec{r}, \vec{r}') \propto$ mo uma expansão nas funções $\phi_i(\vec{r})$ para o domínio limitado:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_i A_i(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{B.15})$$

Inserindo a equação (B.15) na equação diferencial (eq. (B.1)) e usando a ortonormalidade do conjunto de autofunções, temos:

$$(k^2 - k_i^2) A_i(\vec{r}') = \phi_i^*(\vec{r}') \quad (\text{B.16})$$

tal que a energia $k^2/k^2/2m$ não coincide com um dos autovalores, $E_i = \hbar^2 k_i^2/2m$, então

$$A_i(\vec{r}') = \frac{\phi_i^*(\vec{r}')}{k^2 - k_i^2}, \quad (\text{B.17})$$

ou

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_i \frac{\phi_i(\vec{r}) \phi_i^*(\vec{r}')}{k^2 - k_i^2} \quad (\text{B.18})$$

Podemos passar agora ao limite no domínio não limitado se na integral resultante o comportamento de integral na vizinhança da singularidade é especificada. Usando a eq. (B.10) este limite é:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int_C d^3k \frac{\exp[i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] }{(k^2 - k'^2)} \quad (\text{B.19})$$

onde o contorno C depende da condição de contorno ser satisfeita por $G(\vec{r}, \vec{r}')$. A integração angular pode ser formada sem especificar o contorno C com o uso da integral

$$\int d\Omega e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi (\sin kr)/kr \quad (\text{B.20})$$

Resulta

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{2\pi^2 |\vec{r} - \vec{r}'|} \int_C k' dk' \frac{\sin k' |\vec{r} - \vec{r}'|}{(k'^2 - k^2)} \quad (\text{B.21})$$

Portanto, a função de Green para o domínio infinito depende somente da fonte ao campo pontual a distância $|\vec{r} - \vec{r}'|$ e é simétrico com respeito à troca de \vec{r} e \vec{r}' . A dependência em $|\vec{r} - \vec{r}'|$ segue-se em geral devido à invariância sob as translações e rotações na equação diferencial definida na equação (B.1), enquanto a propriedade de simetria será válida quando a função de Green satisfizer às condições de contorno homogêneas na superfície limitada Σ .

Estendendo a integral sobre o eixo real inteiro, e usando a fórmula de integral de Cauchy

$$f(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{f(\xi) d\xi}{\xi - z} \quad (\text{B.22})$$

(onde C é qualquer caminho fechado dentro de R encirculando z na direção do ponteiro do relógio), teremos:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{4\pi^2 |\vec{r} - \vec{r}'|} \int_{-\infty}^{\infty} k' dk' \frac{\sin k' |\vec{r} - \vec{r}'|}{k'^2 - k^2 + i\epsilon} = \frac{1}{4\pi} \frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{B.23})$$

A função de Green para "ondas" pode ser também avaliada por integração ao longo do contorno, estendido sobre o eixo real inteiro, da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
G(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{1}{4\pi^2} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} P \int_{-\infty}^{\infty} k' dk' \frac{\text{sen} k' |\vec{r}-\vec{r}'|}{(k^2 - k'^2)} + \\
&+ \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{4\pi^2} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \int_{\text{semicírculo em } k'=-k} k' dk' \frac{\text{sen} k' |\vec{r}-\vec{r}'|}{(k^2 - k'^2)} \\
&+ \frac{1}{4\pi^2} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \int_{\text{semicírculo em } k'=k} k' dk' \frac{\text{sen} k' |\vec{r}-\vec{r}'|}{(k^2 - k'^2)} \quad (B.24)
\end{aligned}$$

Usando $k' = \pm k + \epsilon e^{i\theta}$, obtemos:

$$\begin{aligned}
&\int_{\text{semicírculo em } k'=-k} k' dk' \frac{\text{sen} k' |\vec{r}-\vec{r}'|}{k^2 - k'^2} : \int_{\text{semicírculo em } k'=k} k' dk' \frac{\text{sen} k' |\vec{r}-\vec{r}'|}{k^2 - k'^2} \\
&= \frac{i}{2} \text{sen} k |\vec{r}-\vec{r}'| \int_{\pi}^{2\pi} d\theta = \frac{1}{2} \pi i \text{sen} k |\vec{r}-\vec{r}'| \quad (B.25)
\end{aligned}$$

Junto com a equação (B.23), implica que o valor da integral é

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{4\pi^2} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} P \int_{-\infty}^{\infty} k' dk' \frac{\text{sen} k' |\vec{r}-\vec{r}'|}{k^2 - k'^2} \\
&= -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \{ \exp(ik|\vec{r}-\vec{r}'|) - i \text{sen} k |\vec{r}-\vec{r}'| \} \\
&= -\frac{1}{4\pi} \frac{\cos k |\vec{r}-\vec{r}'|}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (B.26)
\end{aligned}$$

A forma mais geral para a função de Green é

$$G(r, r') = -\frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{\cos k |r-r'|}{|r-r'|} + A(k) \frac{\sin k |r-r'|}{|r-r'|} \right\} \quad (B.27)$$

onde $A(k)$ depende das condições de fronteira. $A=i$ para ondas

"outgoing", $A = -i$ para ondas "ingoing" e A é um número real para ondas estacionárias.

APÊNDICE C

APROXIMAÇÃO DO ELÉTRON LIVRE NO MÉTODO HARTREE-FOCK

O objetivo desse apêndice é achar o termo de troca em um gás de elétrons livres²⁰², mostrando assim como se chega ao último termo à esquerda da equação Hartree-Fock dada por:

$$\left\{ -\frac{v_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1} + \left(\sum_j \int \psi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right) - \left[3 \left(\frac{3}{8\pi} \sum_j \psi_j^*(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_1) \right)^{1/3} \right] \right\} \psi_i(\vec{x}_1) = \epsilon_i \psi_i(\vec{x}_1) \quad (C.1)$$

Bloch²⁰² e Dirac²⁰³ foram os primeiros a calcular o termo de troca para o gás de elétrons livres, e mais tarde foi desenvolvido por Wigner e Seitz e Slater¹⁴.

Partimos inicialmente da expressão do potencial de troca médio que é dado por:

$$- \frac{\sum_i \sum_j \delta(m_{s_i}; m_{s_j}) \int \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2}{\sum_k \psi_k^*(\vec{x}_1) \psi_k(\vec{x}_1)} \quad (C.2)$$

e é uma função de \vec{x}_1 .

Para um gás de elétrons livres, assumimos que as funções ψ sejam ondas planas, ou seja:

$$\psi_i(\vec{x}_1) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_1)} \quad (C.3)$$

onde \vec{k}_i é a constante da propagação da onda, e V é o volume do cristal sobre o qual a normalização é considerada. Aplicando a definição da equação (C.3) na equação (C.2), temos no numerador da

equação (C.2):

$$\psi_i^*(\vec{x}_1)\psi_j^*(\vec{x}_2)\psi_j(\vec{x}_1)\psi_i(\vec{x}_2) = \frac{1}{V^2} e^{[i(\vec{k}_i - \vec{k}_j) \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)]} \quad (C.4)$$

e no denominador:

$$\psi_k^*(\vec{x}_1)\psi_k(\vec{x}_1) = \frac{1}{V} \quad (C.5)$$

Utilizaremos aqui o método de Dirac²⁰³ para chegar ao nosso objetivo. Como primeiro passo, vamos achar o potencial de troca atuando em um elétron de vetor propagação \vec{k}_i , e depois tomaremos a média destes potenciais atuando em elétrons de vários vetores de propagação. Vamos calcular a integral:

$$\int \psi_i^*(\vec{x}_1)\psi_j(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\vec{x}_1)\psi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 = \frac{1}{V^2} \int e^{[i(\vec{k}_i - \vec{k}_j) \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)]} \frac{1}{r_{12}} d\vec{r}_2 \quad (C.6)$$

Tomando a posição do primeiro elétron na origem, e usando as coordenadas polares esféricas com o vetor $\vec{k}_i - \vec{k}_j$ ao longo do eixo, a integral torna-se:

$$\frac{1}{V^2} \int e^{(i|\vec{k}_i - \vec{k}_j|\vec{r} \cos\theta)} \frac{1}{r} dv \quad (C.7)$$

Lembrando que $dv = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$, a equação (C.7) pode ser escrita:

$$\frac{1}{V^2} \int_0^{r_{\max}} \frac{r^2 dr}{r} \int_0^\pi 2\pi e^{(i|\vec{k}_i - \vec{k}_j|r \cos\theta)} \sin\theta d\theta \quad (C.8)$$

A segunda integral torna-se:

$$\int_{-1}^1 e^{i|\vec{k}_i - \vec{k}_j|ru} du = \frac{e^{i|\vec{k}_i - \vec{k}_j|r} - e^{-i|\vec{k}_i - \vec{k}_j|r}}{i|\vec{k}_i - \vec{k}_j|r} = \frac{2 \sin |\vec{k}_i - \vec{k}_j|r}{|\vec{k}_i - \vec{k}_j|r} \quad (C.9)$$

A expressão (C.7) torna-se

$$\frac{1}{V^2} \frac{4\pi}{|\vec{k}_i - \vec{k}_j|} \int_0^{r_{\max}} \sin |\vec{k}_i - \vec{k}_j|r dr \quad (C.10)$$

A solução desta integral fornece:

$$\frac{1}{V^2} \frac{4\pi}{|\vec{k}_i - \vec{k}_j|^2} \quad (C.11)$$

Seguindo o procedimento de Dirac, o próximo passo para avaliarmos a expressão (C.2) é somar sobre \vec{k}_j .

No espaço dos momentum tridimensional, os pontos representando modos normais serão uniformemente espaçados, e o volume por ponto será então h^3/V . Cada um destes pontos corresponderá a um elétron de cada spin. Portanto, podemos converter a somatória numa integral, usando como elemento da integração a quantidade $dp_x dp_y dp_z (\frac{V}{h^3})$. Se convertermos isto ao espaço dos k , onde $p_x = k_x h$, etc, teremos como elemento de integração $dk_x dk_y dk_z (\frac{V}{8\pi^3})$. Portanto, a soma sobre j no numerador da equação (C.2) será:

$$\frac{1}{V} \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{1}{|\vec{k}_i - \vec{k}_j|^2} dk_{jx} dk_{jy} dk_{jz} \quad (C.12)$$

Para calcular esta integral, usamos as coordenadas polares esféricas k_j , θ , ϕ no espaço k_j . Considerando o eixo ao

longo da direção do vetor k_i e usando a lei dos cossenos:

$$|\vec{k}_i - \vec{k}_j|^2 = k_i^2 + k_j^2 - 2k_i k_j \cos\theta, \text{ e lembrando que } dv_{kj} = k_j^2 \sin\theta d\theta d\phi dk_j, \text{ temos:}$$

$$\frac{1}{V} \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_{\max}} k_j^2 dk_j = \int_0^\pi \frac{2\pi \sin\theta d\theta}{k_i^2 + k_j^2 - 2k_i k_j \cos\theta} \quad (C.13)$$

Para realizar a integração sobre θ , fazemos:

$$k_i^2 + k_j^2 - 2k_i k_j \cos\theta = \omega + 2k_i k_j \sin\theta d\theta = d\omega$$

Logo, podemos escrever a última parte da integral (C.13),

$$\int_0^\pi \frac{\sin\theta d\theta}{k_i^2 + k_j^2 - 2k_i k_j \cos\theta} = \frac{1}{2k_i k_j} \int \frac{|k_i + k_j|^2}{|k_i - k_j|^2} \frac{d\omega}{\omega} = \frac{1}{k_i k_j} \ln \left| \frac{k_i + k_j}{k_i - k_j} \right| \quad (C.14)$$

E a integral em (C.13) torna-se:

$$\frac{1}{V} \frac{1}{\pi k_i} \int_0^{k_{\max}} k_j \ln \left| \frac{k_i + k_j}{k_i - k_j} \right| dk_j \quad (C.15)$$

A região de integração pode ser dividida em duas, uma em que $k_i < k_j$ e outra em que $k_i > k_j$.

Aplicando a propriedade:

$$\int x \log(a+bx) = \frac{b^2 x^2 - a^2}{2b^2} \log(a+bx) + \frac{ax}{2b} - \frac{x^2}{4}$$

na equação (C.15) temos:

$$\int_0^{k_{\max}} k_j \ln \left| \frac{k_i + k_j}{k_i - k_j} \right| dk_j = \frac{2k_i^2}{n} F(\eta) \quad (C.16)$$

onde

$$F(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta} \ln \frac{1+\eta}{1-\eta}$$

e

$$\eta = \frac{k_i}{k_{\max}}$$

Logo, podemos simplificar a equação (C.15):

$$\frac{1}{V} \frac{2}{\pi} k_{\max} F(\eta) \quad (C.17)$$

onde k_{\max} é o valor máximo de k na distribuição de Fermi. Para obter o potencial de troca de Hartree-Fock para um elétron com o vetor de propagação de magnitude k_i , precisamos dividir $\psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_1)$ que pela equação (C.5) é igual a $1/V$. Portanto, temos:

$$\text{Potencial de troca de Hartree-Fock} \quad \left\{ \begin{array}{l} = - \frac{2}{\pi} k_{\max} F(\eta) \\ = - \frac{4}{h} p_{\max} F(\eta) \end{array} \right. \quad (C.18)$$

A equação (C.18) representa a energia potencial de troca de Hartree-Fock em um gás de elétrons, para um elétron cujo momentum, ou vetor de propagação, é a fração η vezes o valor máximo dos estados ocupados na distribuição de Fermi. Para o cálculo de potencial de troca médio da equação (C.2), podemos calcular a média sobre os estados ocupados. O número de estados entre η e $\eta+d\eta$ é proporcional a $\eta^2 d\eta$. Portanto, podemos calcular o valor $F(\eta)$ médio, que é:

$$F(\eta)_{\text{médio}} = \frac{\int_0^1 \eta^2 F(\eta) d\eta}{\int_0^1 \eta^2 d\eta} = \frac{3}{4} \quad (C.19)$$

A aplicação da equação (C.19) na equação (C.18), fornece:

$$\text{Potencial de troca médio} = - \frac{3}{h} p_{\max} \quad (\text{C.20})$$

No espaço dos momentum, os pontos representando modos normais ocupam um volume h^3/V , cada ponto representando uma função de onda que acomoda dois elétrons. Se existirem n elétrons no cristal, o volume de uma esfera de raio p_{\max} no espaço dos momentum deve -
ria conter n elétrons também, ou seja:

$$\frac{4}{3} \pi p_{\max}^3 = \frac{nh^3}{2V},$$

onde $n/2$ é o número de elétrons para cada spin, isto é,

$$p_{\max} = h \left(\frac{3}{8\pi} \frac{n}{V} \right)^{1/3} \quad (\text{C.21})$$

Substituindo o valor de p_{\max} (eq. (C.21)) na equação (C.20), temos:

$$\text{Potencial de troca médio} = - 3 \left(\frac{3}{8\pi} \frac{n}{V} \right)^{1/3} \quad (\text{C.22})$$

$$= - 3 \left[\frac{3}{8\pi} \sum_i \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_1) \right]^{1/3} \quad (\text{C.23})$$

onde n/V é o número de elétrons por unidade de volume.

APÊNDICE D

DERIVAÇÃO DE TEOREMAS DE EXPANSÃO DE ONDA ESPALHADA

Consideremos a expansão de uma onda plana em harmônicos esféricos:

$$\exp(ik \cdot r) = 4\pi \sum_L i^L j_L(kr) Y_{Lm}(r) Y_{Lm}^*(\hat{k}) \quad (D.1)$$

Podemos portanto expressar a seguinte onda plana em duas expansões equivalentes:

$$\exp[ik \cdot (r_2 - r_1)] = 4\pi \sum_L i^L j_L(k|r_2 - r_1|) Y_L(r_2 - r_1) Y_L^*(k) \quad (D.2)$$

e

$$\begin{aligned} \exp[ik \cdot (r_2 - r_1)] &= \exp(ik \cdot r_2) \exp(-ik \cdot r_1) \\ &= 4\pi \sum_{L'} i^{L'} j_{L'}(kr_2) Y_{L'}(r_2) Y_{L'}^*(k) \\ &\otimes 4\pi \sum_{L''} i^{-L''} j_{L''}(kr_1) Y_{L''}(r_1) Y_{L''}^*(k) \end{aligned} \quad (D.3)$$

Se multiplicamos ambos os lados da eq. (D.2) por $Y_L^*(k)$, integrando sobre o ângulo sólido:

$$d\Omega(k) = \sin\theta_k d\theta_k d\phi_k \quad (D.4)$$

e usando a ortonormalidade de harmônicos esféricos, podemos escrever:

$$\int \exp[ik \cdot (r_2 - r_1)] Y_{Lm}^*(\hat{k}) d\Omega(\hat{k}) = 4 i^L j_L(k|r_2 - r_1|) Y_{Lm}(r_2 - r_1) \quad (D.5)$$

Se aplicamos o mesmo procedimento à equação (D.3), temos:

$$\int \exp(ik \cdot (r_2 - r_1)) Y_{\ell m}^*(\hat{k}) d\Omega(\hat{k}) = (4\pi)^2 \sum_{L'} \sum_{L''} \otimes i^{\ell' - \ell''} I_L(\ell' m' | \ell'' m'') j_{\ell'}(kr_2) j_{\ell''}(kr_1) Y_{\ell'}^*(r_2) Y_{\ell''}(r_1) \quad (D.6)$$

onde introduzimos as integrais de Gaunt

$$I_L(\ell' m' | \ell'' m'') = \int Y_{\ell'}^*(k) Y_{L'}(k) Y_{L''}(k) d\Omega(k) \quad (D.7)$$

Colocando (D.5) igual a (D.6), podemos escrever

$$j_{\ell}(k|r_2 - r_1|) Y_{\ell m}(r_2 - r_1) = 4\pi \sum_{L'} i^{\ell' - \ell} \sum_{L''} i^{-\ell''} I_L(\ell' m' | \ell'' m'') \otimes j_{\ell'}(kr_2) j_{\ell''}(kr_1) Y_{\ell'}(r_2) Y_{\ell''}(r_1) \quad (D.8)$$

Um procedimento similar é aplicado à expansão:

$$\exp(-k, r) = 4\pi \sum_{\ell m} (-1)^{\ell} i_{\ell}(kr) Y_{\ell m}(r) Y_{\ell m}^*(k) \quad , \quad (D.9)$$

onde $i_{\ell}(kr)$ é a função de Bessel esférica modificada, conduzindo à relação

$$i_{\ell}(k|r_2 - r_1|) Y_{\ell m}(r_2 - r_1) = 4\pi \sum_{\ell' m'} (-1)^{\ell + \ell'} \sum_{L''} I_{L''}(\ell m | \ell' m') \otimes i_{\ell'}(kr_2) i_{\ell''}(kr_1) Y_{\ell'}(r_2) Y_{\ell''}(r_1) \quad (D.10)$$

Consideremos agora a expansão

$$\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(ik|r_2-r_1|)}{|r_2-r_1|} = ik \sum_L h_\ell^{(1)}(kr_1) j_\ell(kr_2) Y_L(r_1) Y_L(r_2) \quad (D.11)$$

$r_1 \leftarrow r_2$

Para k imaginária $k \rightarrow ik$ esta expressão torna-se

$$\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(-k|r_2-r_1|)}{|r_2-r_1|} = \sum_L (-1)^k k_\ell^{(1)}(kr_1) i_\ell(kr_2) Y_L(r_1) Y_L(r_2) \quad (D.12)$$

$r_1 > r_2$

onde usamos as funções de Bessel e Hankel esféricas modificadas. Portanto, para a onda esférica podemos escrever duas expressões alternativas

$$\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(-k|r_2-r_1-r_3|)}{|r_2-r_1-r_3|} = \sum_{L''} (-1)^{\ell''} k_{\ell''}^{(1)}(kr_1) \otimes i_{\ell''}(k|r_2-r_3|) \times Y_{L''}(r_1) Y_{L''}(r_2-r_3) \quad (D.13)$$

$|\vec{r}_2 - \vec{r}_1| > r_3$

$$\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(-k|r_2-r_1-r_3|)}{(|r_2-r_1-r_3|)} = \sum_{L''} (-1)^{\ell''} k_{\ell''}^{(1)}(kr_1) \otimes i_{\ell''}(k|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|) \otimes Y_{L''}(r_1) Y_{L''}(r_2-r_3) \quad r_1 > |\vec{r}_2 - \vec{r}_3| \quad (D.14)$$

Do teorema da expansão (D.10) segue-se que:

$$\begin{aligned}
i_{\ell''}(k|r_2-r_3|)Y_{\ell''m''}(r_2-r_3) &= 4\pi \sum_{\ell'm'} (-1)^{\ell''+\ell'} \\
&\otimes \sum_{\ell m} I_{L''}(\ell m|\ell'm') \\
&\otimes i_{\ell'}(kr_2)i_{\ell}(kr_3)Y_{\ell'm'}(r_2)Y_{\ell m}^*(r_3)
\end{aligned} \tag{D.15}$$

Substituindo (D.15) em (D.14), obtemos:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(-k|r_2-r_1-r_3|)}{|r_2-r_1-r_3|} &= 4\pi \sum_{\ell''m''} k_{\ell''}^{(1)}(kr_1)Y_{L''}(r_1) \otimes \\
&\otimes \sum_L \sum_{L'} (-1)^{\ell'} I_{L''}(\ell m|\ell'm') i_{\ell'}(kr_2)i_{\ell}(kr_3) \\
&\otimes Y_{L'}(r_2)Y_{L}^*(r_3) \quad r_1 > r_2, \quad r_1 > r_3
\end{aligned} \tag{D.16}$$

Colocando (D.16) igual a (D.13), chegamos à identidade:

$$\begin{aligned}
k_{\ell}^{(1)}(k|r_2-r_1|)Y_{\ell m}(r_2-r_1) &= 4\pi \sum_{L'} (-1)^{\ell+\ell'} \otimes \\
&\otimes \sum_{L''} I_{L''}(\ell m|\ell'm') \\
&\otimes k_{\ell''}^{(1)}(kr_1)i_{\ell'}(kr_2)Y_{L''m''}(r_1)Y_{L'}^*(r_2)
\end{aligned} \tag{D.17}$$

$r_1 > r_2$

APÊNDICE E

INTEGRAIS DE GAUNT E A HERMETICIDADE DA MATRIZ G

$$I_L(\ell'm' | m) = \int d\Omega Y_{\ell'm'}^*(\hat{r}) Y_{L,m'-m}(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{r}) \quad (E.1)$$

ou

$$Y_{\ell'm'}^*(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{r}) = \sum_L I_L(\ell'm' | m) Y_{L,m'-m}^*(\hat{r})$$

Pela regra triangular, $I_L = 0$ a menos que

$$|\ell - \ell'| \leq L \leq \ell + \ell'$$

Por paridade $\ell + \ell' + L = \text{par}$

Assim sendo, temos:

$$Y_{\ell'm'}^*(\vec{r}) Y_{\ell m}(\vec{r}) = \sum_L I_L(\ell'm' | m) Y_{L,m'-m}^*(\vec{r}) r^{\ell+\ell'-L}$$

Como

$$\ell + \ell' - L = \text{par} \implies r^{\ell+\ell'-L} = (r^2)^{\frac{\ell+\ell'-L}{2}}$$

Assim,

$$Y_{\ell'm'}^* \left(\frac{\vec{\nabla}}{ik} \right) Y_{\ell m} \left(\frac{\vec{\nabla}}{ik} \right) = \sum_L I_L(\ell'm' | \ell m) Y_{L,m'-m}^* \left(\frac{\vec{\nabla}}{ik} \right) \left(\frac{-\nabla^2}{k^2} \right)^{\frac{\ell+\ell'-L}{2}} \quad (E.2)$$

Ao aplicarmos (E.2) em $j_0(kr)$ ou $n_0(kr)$, o fator

$\left(\frac{-\nabla^2}{k^2} \right)^{\ell+\ell'-L/2}$ é igual a 1 como já foi mostrado.

Propriedades das Integrais de Gaunt

a) As integrais de Gaunt são reais

Demonstração:

Temos que

$$Y_{\ell m}(\hat{r}) = \underbrace{(-1)^m \left[\frac{2\ell+1}{4} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} \right] P_{\ell m}(\cos\theta)}_{\text{real}} e^{im\phi} \tag{E.3}$$

Assim,

$$\begin{aligned} I_L(\ell'm') &= \int d\Omega Y_{\ell'm'}^*(\hat{r}) Y_{L,m'-m}(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{r}) \\ I_L(\ell'm' | \ell m) &= \int d\Omega [\text{real}] e^{-im'\phi} e^{i(m'-m)\phi} e^{im\phi} \\ I_L(\ell'm' | \ell m) &= \int d\Omega [\text{real}] = \text{real} \tag{E.4} \\ I_L(\ell'm' | \ell m) &= (-1)^{m'-m} I_L(\ell m | \ell'm') \end{aligned}$$

b) Demonstração:

$$\begin{aligned} I_L(\ell'm' | \ell m) &= \int Y_{\ell'm'}^*(\hat{r}) Y_{L,m'-m}(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{r}) d\Omega \\ I_L^*(\ell'm' | \ell m) &= \int Y_{\ell'm'}(\hat{r}) Y_{L,m'-m}^*(\hat{r}) Y_{\ell m}^*(\hat{r}) d\Omega \end{aligned} \tag{E.5}$$

mas

$$Y_{L,m'-m}^*(\hat{r}) = (-1)^{m'-m} Y_{L,m-m'}(\hat{r})$$

$$\therefore I_L^*(\ell'm' | \ell m) = (-1)^{m'-m} \int Y_{\ell'm'}(\hat{r}) Y_{L,m-m'}(\hat{r}) Y_{\ell m}^*(\hat{r}) d\Omega$$

como

$$I_L^*(\ell' m' | \ell m) = I_L(\ell' m' | \ell m)$$

e

$$I_L(\ell m | \ell' m') = \int Y_{\ell m}^*(\hat{r}) Y_{L, m-m'}(\hat{r}) Y_{\ell' m'}(\hat{r}) d\Omega$$

concluimos que

$$I_L(\ell' m' | \ell m) = (-1)^{m'-m} I_L(\ell m | \ell' m') \quad (E.6)$$

Hermiticidade da matriz G

$$G_{\lambda\lambda'}^{pq} = G_{\lambda'\lambda}^{qp*} \quad (E.7)$$

sabemos que

$$G_{\lambda'\lambda}^{qp} = 4\pi \sum_L (i)^{\ell'+L-\ell} I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m'-m}^*(\hat{R}_{pq}) \eta_L(kR_{pq}) \quad (E.8)$$

mas $I_L(\ell' m' | \ell m)$ é real pois e $(i)^{\ell'+L-\ell}$ também é real pois

$$\ell' + L - \ell = \text{par}$$

então

$$G_{\lambda'\lambda}^{qp*} = 4\pi \sum_L (i)^{\ell'+L-\ell} I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m'-m}(\hat{R}_{pq}) \eta_L(kR_{pq}) \quad (E.9)$$

como foi mostrado

$$I_L(\ell' m' | \ell m) = (-1)^{m'-m} I_L(\ell m | \ell' m')$$

e

$$Y_{L, m'-m}(\hat{R}_{pq}) = (-1)^{m'-m} Y_{L, m-m'}^*(\hat{R}_{pq}) \quad (E.10)$$

$$Y_{L, m'-m}(\hat{R}_{pq}) = (-1)^{m'-m} (-1)^L Y_{L, m-m'}^*(\hat{R}_{qp})$$

Substituindo estas expressões em G_{λ}^{qp*} temos

$$G_{\lambda'\lambda}^{qp*} = 4\pi \sum_L (i)^{\ell'+L-\ell} (-1)^L I_L(\ell m | \ell' m') Y_{L,m-m'}^*(\hat{R}_{qp}) \eta_L(kR_{pq}) \quad (E.11)$$

$$G_{\lambda'\lambda}^{qp*} = 4\pi \sum_L (i)^{\ell'+L-\ell'} (i)^{2\ell'-2\ell+2L} I_L(\ell m | \ell' m') Y_{L,m-m'}^*(\hat{R}_{qp}) \eta_L(kR_{pq})$$

como

$$\ell' + L - \ell = \text{par}$$

$$2(\ell'+L-\ell) = 2 \times \text{par} \quad (E.12)$$

$$\therefore (i)^{2(\ell'+L-\ell)} = (-1)^{\ell'+L-\ell} = 1$$

Dessa maneira

$$G_{\lambda'\lambda}^{qp*} = 4\pi \sum_L (i)^{\ell'+L-\ell'} I_L(\ell m | \ell' m') Y_{L,m-m'}^*(\hat{R}_{qp}) \eta_L(kR_{qp}) \quad (E.13)$$

e conseqüentemente

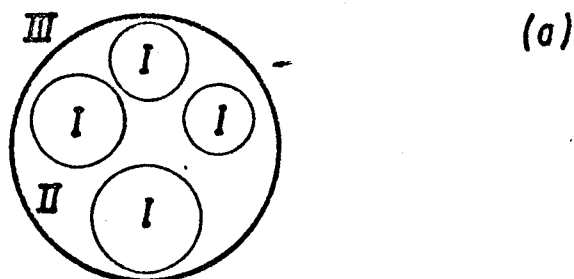
$$G_{\lambda'\lambda}^{qp*} = G_{\lambda\lambda'}^{pq} \quad (E.14)$$

FIGURAS

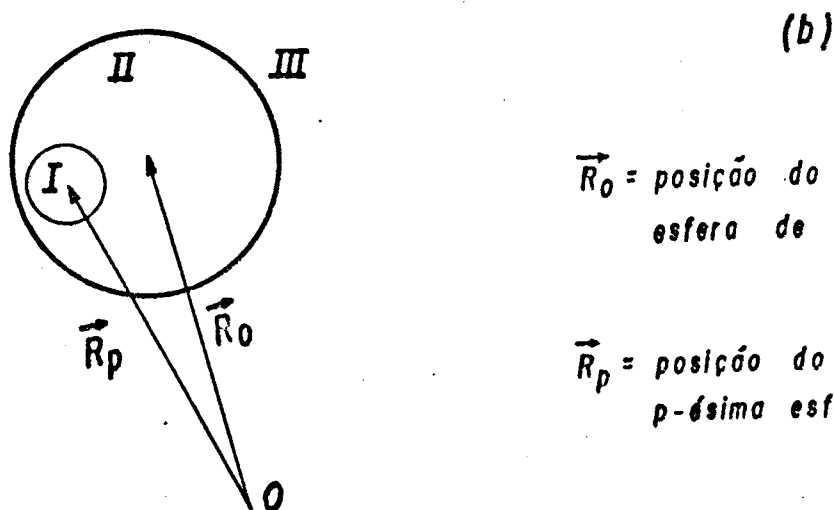
Fig. 8.1 - Divisão do aglomerado molecular no Modelo de Espalhamento Múltiplo $X\alpha$.

Fig. 8.2 - Definição das regiões do aglomerado molecular (esferas internas e externas) no Modelo de Espalhamento Múltiplo $X\alpha$.

Fig.17.1 - Divisão do aglomerado no Modelo de Espalhamento Múltiplo $X\alpha$ com divisão generalizada.



divisão do "cluster" molecular em regiões I (atômica), II (interatômica) e III (extramolecular)

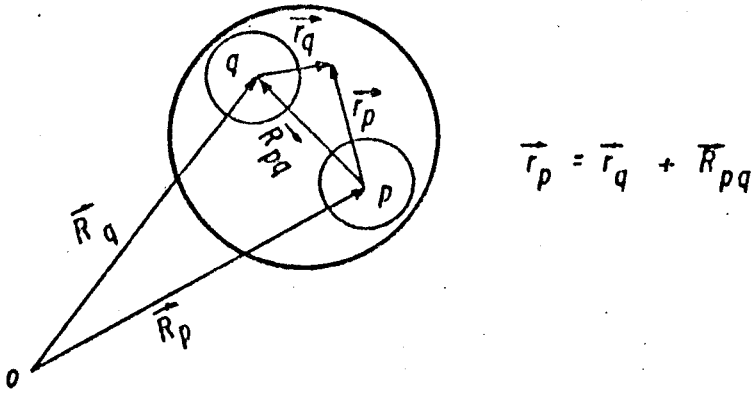


\vec{R}_o = posição do centro da esfera de fora

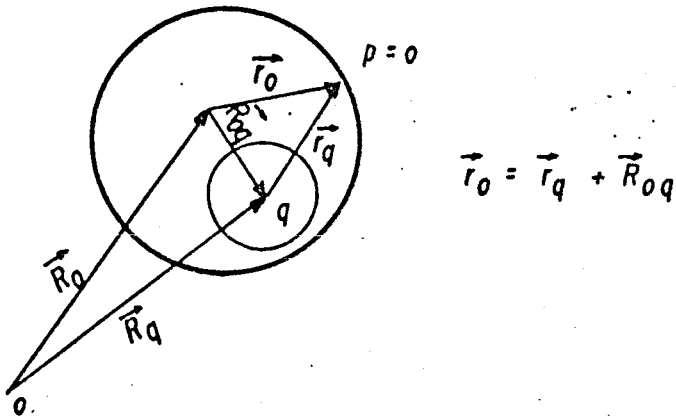
\vec{R}_p = posição do centro da p-ésima esfera

FIG. 8.1

a) a esfera q é uma das esferas internas



b) a esfera p é uma das esferas externas



c) a esfera q é uma das esferas internas

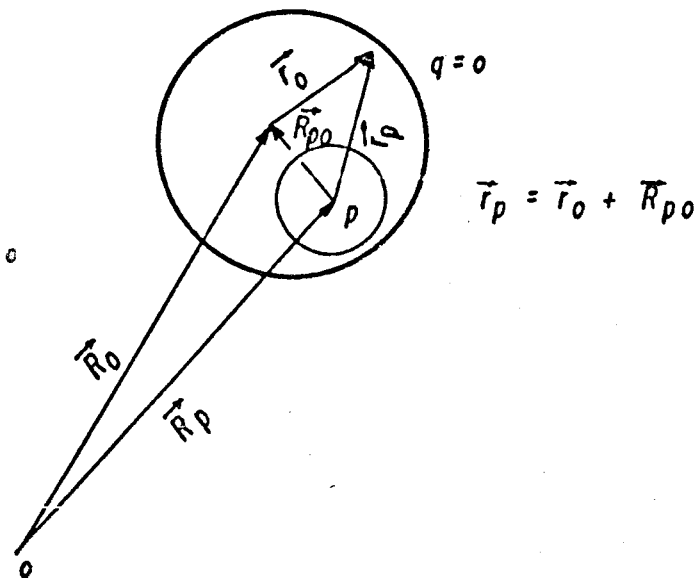


FIG. 8.2

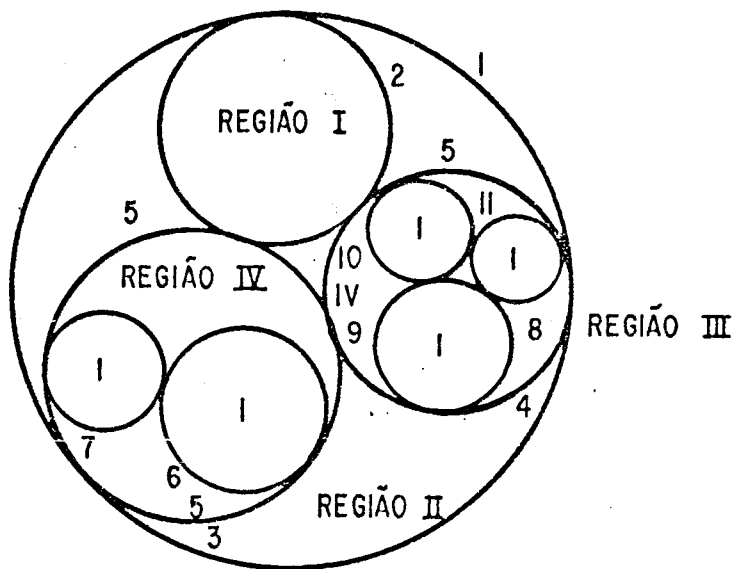


FIG.17.1

REFERÊNCIAS

- 1) - F. Harris, Ann. Rev. Phys. Chem., 23, 415 (1972).
- 2) - K.H. Johnson e F.C. Smith, Phys. Rev. B5, 831 (1972).
- 3) - J.C. Slater, J. Chem. Phys., 43, 5228 (1965).
- 4) - K.H. Johnson, J. Chem. Phys., 45, 3085 (1966).
- 5) - J.C. Slater e K.H. Johnson, Phys. Rev. B5, 844 (1972).
- 6) - K.H. Johnson, Int. J. Quantum Chemistry, 8s, 2598 (1975).
- 7) - J.S. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", McGraw-Hill, N. York (1960).
- 8) - J.C. Slater, "Statistical Exchange-Correlation in the Self-Consistent Field", em Advances in Quantum Chemistry, editado por P.O. Lowdin (Academic Press, N. York, 1972), Vol. 6.
- 9) - J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol. 4, McGraw-Hill, New York (1974).
- 10) - J. Korringa, Physica 13, 392 (1974).
- 11) - W. Kohn e N. Rostoker, Phys. Rev., 94, 1111 (1954).
- 12) - D.R. Hartree, "The Calculation of Atomic Structure, John Wiley & Sons, New York (1957).

- 13) - F.L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", McGraw-Hill, N. York (1968).
- 14) - (a) - J.C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", Vol. I, McGraw-Hill, N. York (1960).
(b) - J.C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", Vol. II, McGraw-Hill, N. York (1960).
- 15) - V. Fock, Z. Physik, 61,126(1930).
- 16) - C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23,69(1951).
- 17) - T.A. Koopmans, Physica, 1,104(1933).
- 18) - A.J. Freeman em "Mössbauer Isomer Shift", ed. G.K. Shenoy e F.E. Wagner, North Holland, Amsterdam (1978).
- 19) - R.E. Watson e A.J. Freeman, "Hartree-Fock Theory of Electric and Magnetic Hyperfine Interactions in Atomics and Magnetic Compounds", em "Hyperfine Interactions", ed. A. J. Freeman e R.B. Frankel, Academic Press, N.York (1967).
- 20) - A. Messiah, "Mecanique Quantique", Dunod, Paris (1964).
- 21) - E.M. Condon e G.H. Shortley, "The Theory of Atomic Spectra", Cambridge University Press (1970).
- 22) - C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 32,179(1960).
- 23) - J.C. Slater, "The Self-Consistent Field for Molecules and Solids", em "Quantum Theory of Molecules and Solids", vol. 4, McGraw-Hill, New York (1974).
- 24) - J.C. Slater, em "Advances in Quantum Chemistry", 6,1(1972).
- 25) - F. Herman e S. Skillman, "Atomic Structure Calculations", Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1963).
- 26) - R. Latter, Phys. Rev., 99,510(1955).
- 27) - R. Gasper, Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 3,263(1954).
- 28) - W. Kohn e L.J. Sham, Phys. Rev., 140, A 1133(1965).
- 29) - K. Schwarz, Phys. Rev., B5,2466(1972).
- 30) - F.S. Ham e B. Segall, Phys.Rev., 124,1786(1961).

- 31) - L.G. Ferreira, A. Agostinho Neto e D. Lida, Phys. Rev. B14, 354 (1976).
- 32) - U. Mitzdorf, Theor. Chim. Acta, 37, 129 (1975).
- 33) - J.B. Danese, Int. J. Quantum Chem., 6, 209 (1972).
- 34) - K.H. Johnson, Advances in Quantum Chemistry (Ed. por P.O. Löwdin), Vol. 7, p. 143, Academic Press, N.York (1973).
- 35) - K.H. Johnson, Ann. Rev. Phys. Chem. 26, 39 (1975).
- 36) - M. Braga, S. Larsson e J.R. Leite, J. Am. Chem. Soc. 101, 3867 (1979).
- 37) - A. Fazzio e J.R. Leite, Phys. Rev. B 21, 4710 (1980).
- 38) - G.G. de Leo, G.D. Watkins e W.B. Fowler, Phys. Rev. B 23, 1851 (1981).
- 39) - P. Weinberger e D.D. Konowalow, Int. J. Quant. Chem., 57, 353 (1973).
- 40) - F. Herman e I.P. Batra, Phys. Rev. Lett. 33, 94 (1974);
I.P. Batra, B.I. Bennett e F. Herman, Phys. Rev. B 11, 4927 (1975).
- 41) - J.B. Danese e J.W.D. Connolly, J. Chem. Phys. 61, 3063 (1974);
J.B. Danese, J. Chem. Phys. 61, 3071 (1974); Chem. Phys. Lett., 45, 150 (1977).
- 42) - N. Rosch, W.G. Klemperer e K.H. Johnson, Chem. Phys. Lett. 23, 149 (1973).
- 43) - I.A. Howard, G.W. Pratt, K.H. Johnson e G. Dressalaus, J. Chem. Phys., 74, 3415 (1981).
- 44) - M. Braga, A.C. Pavão e J.R. Leite, Phys. Rev. B 23, 4328 (1981).
- 45) - R. Kjellander, Chem. Phys. Lett. 29, 270 (1974);
Chem. Phys. 12, 469 (1976);
Chem. Phys. 20, 153 (1977).

- 46) K.H. Johnson, F. Herman e R. Kjellander, Electronic Structure of Polymers and Molecular Clusters (Edited by J. André, J. Ladik e J. Delhalle), vol. 1V, p. 601, Plenum Press, N.York (1975).
- 47) D. Guenzburger, B. Maffeo e M.L. de Siqueira, J. Phys. Chem. Solids 38, 35(1977).
- 48) H.B. Gray e N.A. Beach, J. Am. Chem. Soc. 85, 2922(1963); J.J. Alexander e H.B. Gray, Coord. Chem. Rev., 2, 29(1967).
- 49) R. Prins e P. Biloen, Chem. Phys. Lett. 30, 340(1975).
- 50) J.R. Leite e L.G. Ferreira, Phys. Rev. A3, 1224(1971); J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 4, McGraw-Hill, N. York (1974).
- 51) J.C. Slater, Adv. Quantum Chem., 6, 1(1972).
- 52) K.H. Johnson, Int. J. Quantum Chem., 25, 233(1968).
- 53) G.W. Pratt, Jr., J. Nonmetals 1, 103(1973).
- 54) Y. Onodera e M. Okazaki, J. Phys. Soc. Jpn. 21, 1273(1966).
- 55) L.L. Foldy e S.A. Wouthuysen, Phys. Rev. 78, 29(1950).
- 56) M.E. Rose, Relativistic Electron Theory (Wiley, N. York, 1961), p. 212.
- 57) M.E. Rose, Elementary Theory of Angular Momentum (Wiley, N. York, 1957), p. 62.
- 58) A.P. Shen, Phys. Rev. B9, 1328(1979).
- 59) H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie (Deuticke, Leipzig, Germany, 1937); R.P. Feynman, Phys. Rev. 56, 340(1939).
- 60) J.O. Hirschfelder e M.A. Eliason, J. Chem. Phys. 47, 1164(1967).
- 61) J.W.D. Conolly e K.H. Johnson, Chem. Phys. Lett. 10, 616(1971).
- 62) J.C. Slater, Phys. Rev., 81, 385(1951); 82, 538(1951).
- 63) W. Kohn e L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- 64) R. Gaspar, Acta Phys. Akad. Sci. Hung., 3, 263(1954).
- 65) I. Lindgren e K. Schwarz, Phys. Rev. A5, 542(1972).
- 66) K. Schwarz, Phys. Rev. B5, 2466(1972).

- 67) M. Ross, Phys. Rev. 179, 612(1969).
- 68) L.J. Sham, Phys. Rev. A1, 169(1970).
- 69) V. Fock, Z. Physik 63, 855(1950).
- 70) J.B. Trickey e F.W. Averill, Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II, 17, 346(1972).
- 71) F.W. Averill, Phys. Rev. B4, 3315(1971).
- 72) T.M. Hattox, Tese de Ph.D, University of Florida, Gainesville, Flo., (1972).
- 73) J.W.D. Connolly e J.R. Sabin, J. Chem. Phys. 56, 5529(1972).
- 74) T. Berlin, J. Chem. Phys. 19, 208(1951).
- 75) R.F.W. Bader, Can. J. Chem. 38, 2117(1960).
- 76) J.B. Danese e J.W.D. Connolly, Int. J. Quant. Chem. 57, 279 (1973); J.B. Danese, Tese Ph.D., University of Florida, Gainesville, Flo. (1973).
- 77) K.H. Johnson, J.G. Norman e J.W.D. Connolly, "The SCF-X α Scattered-Wave Method", in Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids, editado por F.Herman, A.D. McLean, e R.K. Nesbet (Plenum Press, N.York(1972)).
- 78) A.R. Williams, Phys. Rev. B1, 3417(1970).
- 79) A.R. Williams, e J. van W.Morgan, J.Phys. C5, L293(1972); J. Phys. C: Solid State Physics 7, 37(1974).
- 80) D.E. Ellis e G.S. Painter, Phys. Rev. B2, 2887(1970).
- 81) E.J. Baerends, D.E. Ellis e P. Ros, Chem. Phys. 2,52(1973).
- 82) N. Rösch, W.G. Klemperer, e K.H. Johnson, Chem. Phys. Lett. 23, 149(1973).
- 83) J. Keller, J. Phys. C, Solid State Phys, 4, L85, 3143(1971).
- 84) R. Evans, e J.Keller, J. Phys. C4, 3155(1971).
- 85) K.H. Johnson, F. Herman e R. Kyellander, Electronic Structure of Polymers and Molecular Clusters (Edited by J. Andre, J.Ladik e J. Delhalle)Vol.IV,p.601,Plenum Press,N.Y.(1975).
- 86) M. Berrondo e O. Goscinski, Phys. Rev. 184, 10(1969).

- 87) K. Schwarz, Phys. Rev. B5, 2455(1972).
- 88) K. Schwarz e J.W.D. Connolly, J. Chem. Phys. 55, 4710(1971).
- 89) D.A. Liberman, Phys. Rev. 153, 704(1967).
- 90) K.H. Johnson, "Scattered-Wave Theory of the Chemical Bond", em Advances in Quantum Chemistry, editado por P.O. Löwdin (Academic Press, N. York, 1973), vol. 7.
- 91) D.D. Konowalow, P. Weinberger, J.L. Calais, e J.W.D. Connolly, Chem. Phys. Lett. 16, 81(1972).
- 92) K.H. Johnson e F.C. Smith, Phys. Rev. B5, 831(1972).
- 93) J.W.D. Connolly e K.H. Johnson, Chem. Phys. Lett. 10, 616 (1971).
- 94) J.W.D. Connolly, H. Siegnahn, U. Gelius, e C. Nordling, J. Chem. Phys. 58, 4265(1973).
- 95) J.C. Slater, J. Chem. Phys. 57, 2389(1972).
- 96) K.H. Johnson, e F.C. Smith, Chem. Phys. Lett. 7, 511(1970).
- 97) K.H. Johnson e F.C. Smith, Chem. Phys. Lett. 10, 219(1971).
- 98) J.C. Slater, Intern. J. Quantum Chem. 55, 403 (1971), Advan. Quantum Chem. 6, 1(1972).
- 99) F. Averill, Phys. Rev. B4, 3315(1971).
- 100) W.E. Rudge, Phys. Rev. 181, 1024(1969).
- 101) P. De Cicco, Phys. Rev. 153, 931(1967).
- 102) G.S. Painter, D.E. Ellis, e A.R. Lubinsky, Phys. Rev. B4, 3610(1971).
- 103) J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", (McGraw-Hill, N. York, 1965), vol. 2.
- 104) F. Herman, A.R. Williams and K.H. Johnson, J. Chem. Phys. 61, 3508(1974).
- 105) E. Clementi e D.R. Davis, J. Computational Phys. 1, 223 (1966).
- 106) S. Huzinanga, J. Chem. Phys. 42, 1293(1965).

- 107) D.R. Whitten e C.J. Hornback, J. Chem. Phys. 51, 398(1969).
- 108) D. Eisenberg e W. Kauzmann, "The Structure and Properties of Water" (Oxford U.P., N. York 1969).
- 109) T. Koopmans, Physica 1, 104(1934).
- 110) K. Siegbahn et alli., "ESCA Applied to Free Molecules", (North-Holland, Amsterdam, 1969).
- 111) G. Harzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure. III, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules", (van Nostrand, Princeton, N.J., 1966).
- 112) U. Scherz, J. Chem. Phys. 56, 1315(1972).
- 113) K.H. Johnson, "Int. J. Quantum Chem. Symp.", 1S, 361(1967).
- 114) K.H. Johnson, "J. Physique, Menton Conference" (1972).
- 115) K.H. Johnson and F.C. Smith, Phys. Rev. Lett. 24, 139(1970).
- 116) F.C. Smith and K.H. Johnson, Phys. Rev. Lett. 22, 1168(1969).
- 117) R. Evans and J. Keller, J. Phys. C4, 3155(1971).
- 118) A.D. Boardman, A.D. Hill and S. Sampanhar, Phys. Rev. 160, 472(1967).
- 119) J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", (McGraw-Hill, N. York, 1963) vol. 1.
- 120) D.R. Bates, K. Ledsham, and A.L. Stewart, Philos. Trans. R. Soc. London 246, 215(1953).
- 121) K. Ruedenberg, Rev. Mod. Phys., 34, 326 (1962).
- 122) M.A. Ball, J. Phys., C5, L23 (1972).
- 123) P.O. Lowdin, Adv. Phys. 5, 1 (1956).
- 124) N. Rosch, W.G. Klemperer, and K.H. Johnson, Chem. Phys. Lett. 23, 149 (1973).
- 125) L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. 51, 5002(1969).
- 126) W. Koolos and L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. 41, 3663 (1964); 43, 2409 (1965); 45, 509 (1966).
- 127) P.S. Bagus and B.I. Bennett, IBM Research Paper - San Jose, CA, 1974.

- 128) R.R. Richards and N.W. Gregory, J. Phys. Chem. 69, 239 (1965).
- 129) K. Schwarz, Phys. Rev. B5, 2466 (1972).
- 130) J.P. Dahl, "Concepts in the X α Method", (Notes from Scandinavian Summer School in Quantum Chemistry, University of Copenhagen, 1972).
- 131) D.E. Ellis and F.W. Averill, J. Chem. Phys. 60, 2856 (1974).
- 132) B. Schiff and C.L. Pekeris, Phys. Rev. A134, 638 (1964).
- 133) W. Kauzman, "Quantum Chemistry", Academic Press, N. York, 1957).
- 134) N.F. Mott and H.S.W. Massey, "Theory of Atomic Collisions", 2^a ed., caps. II, VI e VII, Oxford University Press, N.York 1949.
- 135) L.I. Schiff, "Quantum Mechanics", Cap. V and VII, Sec. 26, McGraw-Hill Book Company, Inc. N. York, 1949.
- 136) A. Sommerfeld, "Partial Differential Equations in Physics", Cap. V, Academic Press, Inc., N. York, 1949.
- 137) P.M. Morse and H. Feshback, "Methods of Theoretical Physics", pars. 9.3 e 11.3, McGraw-Hill Book Company, Inc., N. York, 1953.
- 138) E. Merzbacher, "Quantum Mechanics", p. 223.
- 139) J.D. Jackson, "Classical Electrodynamics", pg. 541.
- 140) A. Messiah, "Quantum Mechanics", pg. 359.
- 141) B.D. Bird and P. Day, J. Chem. Phys. 49, 392 (1968).
- 142) A.P. Mortola, H. Basch and J.W. Moskowitz, Int. J. Quantum Chem., 3, 725 (1973).
- 143) J.C. Slater, "Advances in Quantum Chemistry", vol. 6, editado por P.O. Lowden (Academic Press, N. York, 1972), p. 1.
- 144) K.H. Johnson, "Advances in Quantum Chemistry", vol. 7, editado por P.O. Lowdin (Academic Press, N.York, 1973), p. 143.
- 145) L. Noodleman, Tese PH.D, Department of Materials Science and Engineering, M.I.T. (Sept. 1975).

- 146) P.G. Ellis and O. Goscinski, Phys. Scr. 9, 104(1974).
- 147) H. Ehrenreich and M.H. Cohen, Phys. Rev. 115, 786(1959).
- 148) W.A. Harrison, "Solid State Theory" (McGraw-Hill, N. York, 1970), pg. 290-295, 317-321.
- 149) R.S. Mulliken and C.A. Rieke, Rep. Prog. Phys. 8,231(1941).
- 150) G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules" (van Nostrand - Reinhold, N. York, 1950).
- 151) C.J. Ballhausen and H.B. Gray, "In Coordination Chemistry 1", editado por A.E. Martell (Van Nostrand-Reinhold, N. York, 1971), pg. 3-37.
- 152) M.E. Rose, "Elementary Theory of Angular Momentum" (Wiley, N. York, 1957), pg. 61-63.
- 153) F.C. Smith Jr. and K.H. Johnson, Phys. Rev. Lett. 22,1168 (1969).
- 154) D.R. Bates, K. Ledsham, and A.L. Stewart, Proc. Phys. Soc. London, Sect. A66, 1124(1954); Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A246, 215(1953).
- 155) W. Lamb, R. Young and S.R. La Paglia, J. Chem. Phys. 49, 2868(1968).
- 156) R. Gaspar, Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 3, 263(1954).
- 157) W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- 158) J.C. Slater, T.M. Wilson, and J.H. Wood, Phys. Rev. 179, 28(1969).
- 159) J.C. Slater, J.B. Mann, T.M. Wilson, and J.H. Wood, Phys. Rev. 184, 672(1969).
- 160) J.C. Slater, "Solid State and Molecular Theory Group", Massachusetts Institute of Technology, Semiannual Progress Report n^o 71, 1969, p. 3.
- 161) F. Herman, J.P. Van Dyke, and I.B. Ortenburger, Phys. Rev. Letters 22, 801 (1969).
- 162) J.B. Diamond, Chem. Phys. Lett., 20,63(1973).
- 163) P.M. Morse and H. Feshbach, "Methods of Theoretical Physics" (McGraw-Hill, N. York, 1953) p. 1026.

- 164) Y. Yamaguchi, Phys. Rev. 95, 1628(1954).
- 165) Y. Yamaguchi and Y. Yamaguchi, Phys. Rev. 95, 1635(1954).
- 166) C. Lovelace, Phys. Rev. 135, B1233(1964).
- 167) J.S. Levinger, A.H. Lu, and R. Stagat, Phys. Rev. 179, 926 (1969).
- 168) R.L. Cassola and R.D. Koshel, J. Phys. A: Phys. Soc. (London), Proc. 1, 224(1968).
- 169) B.W. Knight and G.A. Peterson, Phys. Rev. 132, 1085(1963).
- 170) A.R. Williams, Phys. Letters 25A, 75(1967).
- 171) E.V. Condon and G.H. Shortley, "The Theory of Atomic Spectra" (Cambridge University Press, 1951) p. 175.
- 172) J.S. Slater, Phys. Rev. 145, 599(1966).
- 173) M. Tinkham, Group Theory and Quantum Mechanics (McGraw-Hill, New York, 1964) cap. 3-5.
- 174) J.C. Slater, J. Chem., Phys. 1, 687(1933).
- 175) C.R. Yang and S. Rabbu, Phys. Rev. A, 12, 362(1975).
- 176) M. Boring and J.H. Wood, J. Chem. Phys. 71, 32(1979).
- 177) D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10, 3107(1977).
- 178) W.V.M. Machado and L.G. Ferreira, Chem. Phys. Lett. 37, 51 (1976).
- 179) N. Rosch and K.H. Johnson, Chem. Phys. Lett. 24, 175(1974).
- 180) S. Larsson, Theoret. Chim. Acta (Berlin) 49, 45(1978).
- 181) M.R.S. Mulliken, Phys. Rev. 40, 55(1932); 41, 49(1932).
- 182) E.R. Davidson, J. Chem. Phys. 46, 3320(1967).
- 183) P.O. Lowdin, Phys. Rev. 97, 1474(1955).
- 184) R. Kjellander, Chem. Phys. Lett. 29, 270(1974); Chem. Phys. 12, 4696(1976); Chem. Phys. 20, 153(1977).
- 185) K. Walari, J.R. Leite and M.L. de Siqueira, J. Phys. Chem. Solids, 43, 1053(1982).
- 186) R. Evans and J. Keller, J. Phys. C4, 3155(1971).

- 187) A.D. Boardman, A.D. Hill and S. Sanpanthar, Phys. Rev. 160, 472(1967).
- 188) D.G. Pellifor, J.J. of Chem. Phys. 8, 4320(1978).
- 189) A.R. Williams, Int. J. Quantum Chem. 85, 89(1974).
- 190) A.R. Williams and J. van W. Morgan, J.Phys. C 7, 37(1974).
- 191) O.K. Andersen and R.V. Kasowski, Phys. Rev. B 4, 1064(1971).
- 192) W. John, G. Lehmann and P. Ziesche, Phys. Status Solid B 53, 287(1972).
- 193) L.G. Ferreira, A. Agostinho and D. Lida, Phys. Rev. B 14, 354(1976).
- 194) P.S. Guimarães and L.G. Ferreira, Rev. Bras. Fis., 13, 99 (1983).
- 195) L.M. Brescansin and L.G. Ferreira, Phys. Rev. B 20, 3415 (1979).
- 196) P.S. Guimarães and N.J. Parada, J. Phys. C: Solid State Phys. 17, 1693 (1984).
- 197) P.S. Guimarães, J. Phys. C: Solid State Phys., 17, 1685 (1984).
- 198) L.G. Ferreira, A. Fazzio, H. Closs and Lunz M. Brescansin, Int. J. of Quantum Chem., Vol. XVI, 1021 (1979).
- 199) L.G. Ferreira and N.J. Parada, Phys. Rev. B 2, 1614(1970).
- 200) P.S. Guimarães, J. Phys. C: Solid State Phys., 17, 1685 (1984).
- 201) L.S. Rodberg, R.M. Thaler, Introduction to the Theory of Scattering. Academic Press, New York (1967).
- 202) Ta-You-Wu, and Takashi Ohmura, Quantum Theory of Scattering, Prentice-Hall Inc., London (1962).
- 203) C.A. Taft and M. Braga, Phys.Rev. B 21, 5802(1980).
- 204) S.K. Lie and C.A. Taft, Chem. Phys.Lett. 89, 463(1982).
- 205) M. Braga and C.A. Taft, J.Chem. Phys. 74, 2969(1981).
- 206) S.K. Lie and C.A. Taft, Phys. Rev.B, 28, 7308(1983).
- 207) M. Braga and C.A. Taft, J. Chem. Phys. 82, 922(1986).

- 208) L.V.C. Assali, J.R. Leite and A. Fazzio, Phys. Rev. B, 32, 8085 (1985).
- 209) J.L.A. Alves, J.R. Leite, V.M.S. Gomes and L.V.C. Assali Solid State Commum. 55, 333 (1985).
- 209) V.M.S. Gomes and José R. Leite, Applied Phys. Lett. 47, 824 (1985).
- 210) V.M.S. Gomes, L.V.C. Assali, J.R. Leite, A. Fazzio and M.J. Caldas, Solid State Commum. 53, 341 (1985).
- 211) Lucy V.C. Assali and R. Leite, Phys. Rev. Lett. 55, 980 (1985).
- 212) L.V.C. Assali and J.R. Leite, Phys. Rev. Lett. 56, 204 (1986).